CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

VIERTE FOLGE. IV. JAHRGANG.

NEBST SYSTEMATISCHER INHALTS-UEBERSICHT SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1873.

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Gase.

Flüssigkeiten (Lösungen).

Wärme.

Elektricität.

Licht.

Apparate.

II. Allgemeine Chemie.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Metalloide.

Sauerstoff.

Schwefel.

Selen.

Tellur.

Metalle.

Alkohole.

Aether.

Alkohole.

Aether.

Säuren.

Aldehyde und Ketone.

Amine.

Amide.

Chinone.

Indigogruppe.

Camphergruppe.

Metallorganische.

Glykoside.

Organ. Basen u. Eiweisskörper etc.

V. Pflanzen-Chemie.

Pflanzenbestandtheile.

Pflanzenphysiologie.

Agriculturchemie.

Thier-Chemie.

Bestandtheile des Thierkörpers.

Thierphysiologie.

Medicinische Chemie.

Hygieine.

Pharmaceutische Chemie.

VI. Mineralogische und Geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Krystallographisches.

Specielle Mineralogie.

Geologische Chemie.

Allgemeines.

Gesteine.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagentien, Apparate.

Allgemeines.

Elementar-, Gas- u. Wasseranalyse.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Metalloide.

Metalle.

Analyse organ. Verbindungen.

Allgemeines.

Technische Analyse.

VIII. Technische Chemie.

Allgemeines, Apparate, Maschinen.

Metalloide.

Alkalien, Glas, Salze.

Metallurgie, Allgemeines.

Eisen.

Zink.

Blei.

Kupfer.

Silber, Gold.

Legirungen.

Verarbeitung der Metalle.

Thonwaaren, Baumaterialien, Kitte.

Baumaterialien.

Zuckerfabrication.

Producte der Gährung.

Branntweinbrennerei.

Weinbereitung.

Bierbrauerei.

Nahrungsmittel.

Färberei.

Allgemeines, Beizmittel.

Theerfarbstoffe.

Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Mineralfarbstoffe.

Anstrichfarben, Lacke.

Photographie.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Kohlenproducte.

Beleuchtung.

Gasfabrication.

№ 1. **Chemisches Central-Blatt.** 1. Januar 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

V. v. Lang, Zur *dynamischen Theorie der Gase*. (Sitzungsber. der Wien. Akad. 1872. 415.)

Stefan, Ueber die *dynamische Theorie der Diffusion der Gase*. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. **65**. 323; C.-Bl. 1872. 353.)

Handl, Notiz über absolute *Intensität und Absorption des Lichtes*. (Sitzungsber. der Wien. Akad. **65**. 129.)

Trouvé's *elektrische Batterie* mit hermetischem Verschlusse und *Feldtelegraph* für militärische Zwecke. (Polyt. J. **206**. 268.)

Hornstein, Ueber den Einfluss der *Elektricität der Sonne auf den Barometerstand*. (Sitzungsber. der Wien. Akad. 1872. 389; C.-Bl. 1872. 433.)

4. Organische Chemie.

A. C. Oudemans, Ueber *Löslichkeitsbestimmungen* im Allgemeinen und über die *Löslichkeit von Cinchonin* in Alkohol, Chloroform und Gemischen von beiden im Besonderen. Der Umstand, dass, obwohl eine Löslichkeitsbestimmung an sich eine sehr einfache Sache zu sein scheint, dennoch in den Angaben verschiedener Autoren über Löslichkeit derselben Substanz grosse Differenzen vorkommen, ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen: Zunächst auf die verschiedene physische Beschaffenheit der zu lösenden Substanz, ferner auf das Bestehen von isomeren oder allotropischen Zuständen, die bisher übersehen worden sind, (so z. B. bei dem von Stas gründlich untersuchten Chlorsilber), und sodann auf die Schwierigkeit, während einer nicht zu kurzen Zeit eine constante Temperatur zu erzielen, und so einerseits das Entstehen einer übersättigten Lösung zu vermeiden, andererseits der Flüssigkeit Zeit zu lassen, ganz gesättigt zu werden. Ausser diesen Ursachen aber muss noch eine andere in Betracht gezogen werden, welche bisweilen übersehen und oft nicht genug gewürdigt worden ist, nämlich die relative Unreinheit des angewandten Lösungsmittels. Bei den gewöhnlichen Lösungsmitteln Wasser, Chloroform, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff bringen schon sehr geringe Verunreinigungen erhebliche Differenzen im Lösungsvermögen hervor. Speciell hat Vf. dies für die Löslichkeit des Cinchonins in Gemengen von Alkohol und Chloroform dargethan. Es ergab sich, dass schon eine sehr geringe Beimengung von Alkohol auf die Löslichkeit in Chloroform einen entschiedenen Einfluss hat und dass ein Gemenge von 4 Thln. Alkohol und 1 Thl. Chloroform ein Maximum von Cinchonin löst und zwar 7 mal so viel wie absoluter Alkohol und 20 mal so viel wie reines Chloroform. (Zeitschrift f. anal. Chem. **11**. 287.)

W. Goriainow, Ueber das *Aethyl-Trimethylformen*. Diesen neuen, mit dem Hexan isomeren Kohlenwasserstoff, $\Theta_6H_{14} = \Theta_2H_5.\Theta(\Theta H_3)_3$, erhielt Vf. auf dem Wege, auf welchem Lwow das Trimethylformen dargestellt hat (C.-Bl. 1870. 821). Jeder Tropfen Zinkäthyl,

den man zu tertiärem Butyljodür hinzufügt, bringt eine lebhafte Reaction unter Entwickelung von Wärme hervor. Das Zinkäthyl scheint unter diesen Umständen weit energischer als das Zinkmethyl zu wirken, während in anderen Fällen gewöhnlich der letztere Körper mehr Activität zeigt. Die Dämpfe des Kohlenwasserstoffes, der bei der Reaction entsteht, wurden zuerst zur Condensation von mit übergerissenem Zinkäthyl in Chlorwasserstoffsäure und darauf in stark abgekühlten Alkohol geleitet. Nach Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung wurde destillirt und dadurch der Kohlenwasserstoff als eine farblose Flüssigkeit gewonnen. Nachdem man ihn mit Brom behandelt und den Ueberschuss von Brom durch ein Alkali entfernt hatte, wurde das Product rectificirt und eine Zeit lang im Wasserbade mit Natrium erhitzt. Der grösste Theil des so gereinigten Kohlenwasserstoffes destillirte zwischen 43 und 48°. Er gab bei der Analyse Zahlen für die obige Formel. (Bull. de l'Acad. Impér. de St.-Pétersb. **18.** 75.)

D. Salessky, Ueber die Bildung von *tertiärem Butylchlorür aus Isobutylen.* Bekanntlich entsteht durch Verbindung von Jodwasserstoffsäure mit Isobutylen, $\mathrm{C.(CH_3)_2CH_2}$, ein tertiäres Butyljodür, während derselbe Kohlenwasserstoff in Isobutylalkohol übergeführt werden kann, indem man ihn mit unterchloriger Säure verbindet und das so erhaltene Chlorhydrin mit Natriumamalgam behandelt. Ueberhaupt weiss man, dass die Jod-, Brom- und Chlorverbindungen sich nicht immer analog verhalten und dass es Fälle giebt, in denen Chlor und Jod geradezu umgekehrte Wirkungen hervorbringen. Man könnte sich daher fragen, ob vielleicht der in der unterchlorigen Säure enthaltene Sauerstoff dem Chloratome bei der Einwirkung dieser Säure auf das Isobutylen seinen Platz anweist oder ob das Chlor selbst sich seinen Platz bestimmt. Die Addition von Chlorwasserstoffsäure zu Isobutylen würde zur Bildung eines tertiären Chlorürs führen müssen, wenn das Jod sich dem Chlor analog verhielte: $\mathrm{C.(CH_3)_2CH_2 + HCl = C.(CH_3)_3Cl}$; im anderen Falle würde man primäres Isobutylchlorür erhalten: $\mathrm{C.(CH_3)_2CH_2 + HCl = CH.(CH_3)_2CH_2Cl}$. Die Versuche, welche Vf. auf Anregung von Butlerow nach dieser Richtung hin ausführte, zeigten, dass die Reaction in dem zuerst angedeuteten Sinne verläuft, d. h. dass die Chlorwasserstoffsäure sich dem Isobutylen gegenüber wie Jodwasserstoffsäure verhält. Das Isobutylen wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch conc. wässrige Chlorwasserstoffsäure absorbirt; man muss auf 100° erhitzen, um die Verbindung beider zu bewirken. Das Isobutylen wurde in mit sehr conc. Chlorwasserstoffsäure gefüllten und stark abgekühlten Röhren condensirt; die Röhren wurden sodann zugeschmolzen und einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen derselben beobachtete man keinen Druck, alles Isobutylen hatte sich verbunden und die leichte ölige Schicht, welche sich zuerst durch das condensirte flüssige Isobutylen gebildet hatte, stellte nun fast reines tertiäres Butylchlorür dar. Der Körper konnte leicht durch seinen Siedepunkt und seine Umwandlung in Trimethylcarbinol (durch Kochen mit Wasser) identificirt werden. (Bull. de l'Acad. Impér. de St.-Pétersb. **18.** 77.)

M. Flavitzky, Ueber die *Umwandlung des Amylens in einen Amylalkohol durch Schwefelsäure.* Berthelot giebt an, dass er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen eine kleine Quantität Amylenhydrat erhalten habe. Erlenmeyer aber, welcher diese Versuche wiederholte, fand in allen Fällen nur Polymere des Amylens, hauptsächlich Diamylen. Das Isobutylen wird durch Schwefelsäure ebenso leicht polymerisirt; Butlerow gelang es, durch dieses Reagens aus dem Isobutylen Trimethylcarbinol zu erhalten. Dies führte den Vf. zu der Vermuthung, dass eine Verbindung von Amylen mit Schwefelsäure nicht unmöglich sei, und in der That konnte er diese Reaction realisiren. Er leitete in Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt war, einen langsamen Strom von mit Amylendampf gesättigter Kohlensäure. Dabei wurde ein wenig mehr als die Hälfte des Amylens von der Schwefelsäure absorbirt und ein anderer Theil verwandelte sich in einen bei 155—160° siedenden Kohlenwasserstoff, welcher unzweifelhaft Diamylen war. Die saure Flüssigkeit wird mit viel Wasser verdünnt u. liefert darauf ein Destillat, aus welchem sich nach der Sättigung mit kohlens. Kali der Alkohol als aufschwimmende Schicht abschied. Dieser, zuerst über kohlens. Kali und dann über wasserfreiem Baryt getrocknet, zeigte indess keinen constanten Siedepunkt; die Destillation begann zwischen 100 u. 108°. Durch häufig wiederholte fractionirte Destillation gelang es nicht, eine Substanz von dem Siedepunkte des Amylenhydrates (105—108°) zu isoliren und mehr als die Hälfte des Alkohols condensirte sich aus dem Destillate bei 202—204°. Die Chlorbestimmungen in dem aus Phosphorsuperchlorid dargestellten Chlorür führten zu der Formel $\mathrm{C_5H_{11}Cl}$; das Chlorür siedete bei 85—87°, wie das Product, welches Berthelot durch Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Amylen erhalten hat. Durch vorsichtige Oxydation mittels zweifachchroms. Kali u. verdünnter Schwefelsäure erhielt man gewöhnliches Aceton. Methyl-Pseudopropylaceton, welches das normale Oxydationsproduct des Amylenhydrates sein würde, konnte bis jetzt auf diesem Wege im reinen Zustande nicht erhalten werden und es ist nicht unmöglich, dass unter den genannten Bedingungen dieses Aceton sich unmittelbar oxydirt und in gewöhnliches Aceton (Dimethylaceton) und Essigsäure verwandelt. Der Siedepunkt des Alkohols, welchen Vf. erhalten hatte, könnte auf die Gegenwart von Dimethyl-Aethylcarbinol (tertiärer Amylalkohol) hinweisen, was nicht unmöglich wäre, wenn man annimmt,

dass das zu dem Versuche benutzte Amylen verschiedene Isomere enthalten habe. Das Amylen war aus der Fabrik von MARQUART in Bonn; es war aus Chlorzink und gewöhnlichem Amylalkohol dargestellt worden. Vor seiner Verwendung hatte man es wiederholt fractionirt, doch konnte man nicht zu einem vollkommen constanten Siedepunkte gelangen, und Vf. hält die Isomerisation des Amylens durch ein so kräftig wirkendes Agens, wie das Chlorzink ist, für nicht unwahrscheinlich. (Bull. de l'Acad. de St.-Pétersb. **18.** 78.)

Ernst Schmidt, Ueber einen neuen, *dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff*. Ausser dem von GRAEBE vor Kurzem (C.-Bl. 1872. 787) aus Roh-Anthracen dargestellten Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{14}H_{10}$, hat Vf. noch einen anderen Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung isolirt, welcher weder mit dem Anthracen noch mit dem von GRAEBE beschriebenen übereinstimmt. Behandelt man das rothe Mononitro-Anthracen mit Zinn- und Salzsäure, so verschwindet der rothe Nitrokörper nach einiger Zeit und an seine Stelle tritt eine gelblichgraue Substanz, welche durch weiteres Kochen sich nicht mehr verändert. Schon durch zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol oder Benzol lässt sich hieraus ein Körper von solcher Reinheit erhalten, dass sein Schmelzpunkt bei weiteren Versuchen, ihn durch Umkrystallisiren noch zu reinigen, stets constant bleibt. In geringerer Menge bildet sich dieser Kohlenwasserstoff auch bei der Sublimation des rothen Mononitro-Anthracens. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse, entsprechend der obigen Formel, festgestellt. Dieser neue Kohlenwasserstoff hat in seinem äusseren Verhalten einige Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Anthracen, zeigt aber auch andererseits mannigfache Verschiedenheiten. Er krystallisirt in dünnen atlasglänzenden Täfelchen, welche ebenso wie die alkoholische Lösung eine eigenthümliche blauviolette Fluorescenz, ähnlich dem Anthracen, zeigen. Derselbe schmilzt bei 247°, unterscheidet sich also wesentlich von dem Anthracen (Schmelzp. 213°), sowie von dem Graebe'schen Körper (Schmelzpunkt 105°). — In kaltem Alkohol ist dieser neue Kohlenwasserstoff fast unlöslich; in siedendem löst er sich in etwas reichlicher Menge, wogegen Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ihn leicht lösen. Löst man ihn zusammen mit Pikrinsäure in Benzol, so erhält man eine rothe Lösung, aus welcher sich lange, röthlichgelbe Nadeln einer Pikrinsäureverbindung ausscheiden. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zeigt selbst bei längerem Kochen keine Einwirkung, wogegen conc. oder rauchende Salpetersäure leicht darauf einwirken. Schwefelsäure zeigte bei 100° noch keine Einwirkung; erst bei weiterem Erhitzen löst sie den Körper mit bläulichgrüner Farbe unter Bildung einer Sulphosäure, ohne jedoch auch nur eine Spur von Verkohlung zu bewirken. Das rothe Mononitro-Anthracen (aus welchem der erwähnte Kohlenwasserstoff gewonnen wurde), nach der Methode von BOLLEY dargestellt, zeigte im Allgemeinen die von B. und später von TUCHSCHMID angegebenen Eigenschaften. Wenn man es in reinem Zustande zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt, so spaltet sich ein Theil desselben in den erwähnten neuen Kohlenwasserstoff und einen gelben, niedriger schmelzenden, vermuthlich aus Dinitroanthracen bestehenden Körper. Neben dem rothen Mononitro-Anthracen scheidet sich bei der Nitrirung, resp. beim Erkalten der alkoholischen Lösung ein weisser krystallinischer Körper aus, welcher in Alkohol schwer, leichter dagegen in Benzol löslich ist. Durch mehrfaches Umkrystallisiren erhält man denselben in schönen farblosen Nadeln, welche bei der Analyse ebenfalls die Formel $C_{14}H_9NO_2$ ergaben. Mit der Untersuchung dieses Isomeren ist Vf. gegenwärtig beschäftigt.

Neben dem erwähnten neuen Kohlenwasserstoffe bildet sich bei der Reduction des rothen Mononitro-Anthracens *Amidoanthracen*. Die freie Base verwandelt sich an der Luft, sowie auch mit oxydirenden Agentien in einen braunrothen, in Wasser unlöslichen, dagegen in Alkohol mit schön braunrother Farbe löslichen Körper. Vorsichtig erhitzt, sublimirt derselbe in äusserst zarten rothbraunen Nadeln. (Ber. Chem. Ges. **5.** 930.)

G. Merk, Ueber *Hyoscyamin*. In den meisten Lehrbüchern wird das Hyoscyamin als ein krystallinischer Körper beschrieben, aber neuere Untersuchungen über dasselbe (HÖHN, C.-Bl. 1870. 553) stimmen darin überein, dass es nur im amorphen Zustande existire. Nur THOREY will es auch in krystallinischer Form dargestellt haben. Dem Vf. selbst ist es nicht gelungen, dasselbe anders als in Form einer mehr oder weniger gefärbten weichen amorphen Masse zu erhalten. Er hat aber jetzt gefunden, dass, wenn diese Masse im Wasserstoffstrome vorsichtig der Destillation unterworfen wird, man als Destillat eine farblose Flüssigkeit erhält, welche wohl die reine Base repräsentirt, die demnach ihren Platz neben Coniin und Nicotin finden würde. Das so gewonnene Hyoscyamin stellt frisch bereitet eine farblose, schwach ölige Flüssigkeit dar, von dem äusseren Ansehen und ähnlichem Geruche des Coniins. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich und wird auch von Wasser ziemlich reichlich aufgenommen. In Benzin und Chloroform ist es nur theilweise löslich. An der Luft färbt es sich rasch gelb und braun, wird dickflüssiger und verbreitet dabei einen intensiven unangenehmen Geruch. In diesem Zustande ist es in Aether nicht mehr vollständig löslich. Es reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säuren vollkommen. Die Salze sind sehr leicht löslich und nur schwierig in Krystallen zu erhalten. Bei dem schwefelsauren und salzsauren Salze gelang dies gar nicht, während das salpetersaure lange Nadeln bildete, die aber von der Mutterlauge nicht gut befreit werden konnten. Das oxals.

Salz wurde in trockner krystallinischer Form erhalten. Ueber die Wirkung dieses flüchtigen Hyoscyamins auf den thierischen Organismus kann Vf. noch keine Mittheilung machen, er hat aber veranlasst, dass es in dieser Beziehung einer eingehenden Prüfung unterworfen wird. (N. Jahrb. Pharm. **38.** 203.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. B. Schnetzler, Beitrag zur *Theorie der Alkoholgährung*. Vf. hat die ausgepressten filtrirten Säfte verschiedener Früchte bei Zutritt der Luft, bei Abschluss derselben, bei höherer und niederer Temperatur und unter Zusatz verschiedener Substanzen gähren lassen und zieht aus den Resultaten seiner Versuche folgende Schlüsse: Die Alkoholgährung mit Gasentwickelung wird durch die lebenden Zellen von Saccharomyces erzeugt, welche sich in der Hefe finden; es giebt Fälle, in denen Mucor, Aspergillus und Penicillium ohne Gährung Gasentwickelung erzeugen, wenn sie sich in derselben Flüssigkeit befinden. Die Zellen von Saccharomyces widerstehen einer länger einwirkenden Siedehitze nicht. Schimmel kann eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung einer gährungsfähigen Flüssigkeit bewirken, ohne dass Gasentwickelung dabei stattfindet. Gleiche Quantitäten von antiseptischen Substanzen (Phenol) können in einer gährungsfähigen Flüssigkeit verschiedene Wirkungen hervorbringen, je nachdem sich die Pilze in der Flüssigkeit im Zustande der Ruhe oder der vollen Vegetation befinden. Schimmel verhindert oft die Bildung von Saccharomyces und umgekehrt. Durch Kälte wird die Klärung und die Reife des Weines beschleunigt. Zerquetschte Hefe bewirkt, wenn sie noch einige lebende Zellen enthält, niemals so rasch die Gährung, als frische. In ungekochtem Himbeersafte entwickeln sich bei Berührung mit Luft die Gährungspilze (Saccharomyces) vor den Schimmelpilzen. In demselben Safte tritt, nachdem er gekocht ist, bei Berührung mit Luft keine Gährung ein, aber es entstehen Schimmelpilze. Verschliesst man das Fass, welches den ausgekochten Saft enthält, mit einem Baumwollenpfropfen, so tritt weder Gährung noch Schimmelbildung ein. (Arch. Phys. Nat. **45.** 121.)

Cienkowski, Ueber die *Pilze der Kahmhaut.* (Bull. de l'Acad. Impér. de St.-Pétersb. **17.** 513.)

Graeger, Chemische Untersuchung der Früchte des *Sauerdorns (Berberis vulgaris L.)*. Die Früchte bestehen aus: 15,58 Schalen u. Kerne, 5,92 freie Säure als Aepfelsäurehydrat, 4,67 Frucht- und Traubenzucker, 6,61 Gummi, 0,06 Aschenbestandtheile des Saftes, 67,16 Wasser und 2,20 Aschenbestandtheile der Schalen und Kerne. Die freie Säure dieser Beeren ist lediglich Aepfelsäure, ohne eine nachweisbare Spur von Citronensäure oder Weinsäure; ebenso fehlt aller Gerbstoff, denn der Saft wird durch Leimlösung nicht im Geringsten getrübt. Ihres sehr beträchtlichen Säuregehaltes wegen eignen sich die Berberizenbeeren ganz ausgezeichnet zur Darstellung von äpfels. Kalk. Der Zucker liesse sich auf Alkohol verwerthen, doch erst nach der Abscheidung des äpfelsauren Kalkes, weil es nicht unmöglich ist, dass ein Theil dieses letzteren während der Gährung sich in bernsteinsauren Kalk verwandelt; vielleicht rührt auch die Bernsteins. der Traubenweine aus derselben Quelle her, indem Nessler nachgewiesen hat, dass die freie Säure unserer Weine in den meisten Fällen nicht Weinsäure, sondern Aepfelsäure ist. (N. Jahrb. Pharm. **38.** 291.)

E. Scheitz u. H. Ludwig, Untersuchung von *Honig auf riechende und färbende Bestandtheile.* 4 Unzen schöner, weisser Honig von neutraler Reaction wurden mit einem gleichen Volumen kaltem Alkohol gemischt, und der in Alkohol unlösliche Krümelzucker durch Filtration von der Lösung getrennt; diese wurde behufs der Abscheidung von Syrupzucker mit Aether vermischt, wobei sich ersterer als dicke syrupartige Flüssigkeit zu Boden setzte; die obenstehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen und mit Kalkwasser vermischt. Hierbei schied sich ein grosser Theil des Aethers auf dem Kalkwasser ab, wurde vorsichtig abgehoben und verdunstet; es hinterblieb eine gelbliche, wachsartige, stark nach Honig riechende Substanz, welche mit HO,SO_3 eine röthliche Färbung annahm. Die wässrige mit Kalkwasser versetzte Flüssigkeit wurde zur Syrupdicke eingedunstet, und so ca. 3—4 Wochen stehen gelassen, um den möglicherweise vorhandenen milchsauren Kalk in Krystallen zu erhalten. Als sich nach jener Zeit nichts Krystallinisches zeigte, wurde der Syrup mit Wasser verdünnt und etwas verdünnte HO,SO_3 zugesetzt, um den Kalk als $CaOSO_3$ zu fällen; die Flüssigkeit sodann mit Aether geschüttelt und dieser abgehoben und verdunstet; es hinterblieb eine gelbliche Flüssigkeit von stark saurem Geruche, ähnlich der Essigsäure, mit Fe_2Cl_3 gab sie eine grünliche Fällung. (Eisengrünende Gerbsäure.) Die Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser aufgenommen und abdestillirt; das Destillat in 2 Theile getheilt, der eine Theil gab mit Fe_2Cl_3 gar keine Reaction (also weder Essigsäure noch Ameisensäure), der andere, mit AgO,NO_5 gekocht, reducirte das AgO wenig; das Destillat hatte übrigens starken Honiggeruch und saure Reaction. Der Rückstand in der Retorte wurde durch Fe_2Cl_3 dunkelgrün und auf Zusatz von $NaO,C_4H_3O_3$ oder H_3N braun gefärbt. (Eisengrünende Gerbsäure.) Da der Honig ursprünglich neutral reagirte und im Laufe der Untersuchung

sich freie Säuren herausstellten, so liegt die Vermuthung nahe, dass in demselben sich auch leicht säuernde Aldehyde befinden. (Arch. Pharm. [3] 1. 423.)

E. Scheitz u. H. Ludwig, Ueber die einzelnen *Bestandtheile der süssen Mandeln.* Dieselben sind: Fettes Oel, Eiweissstoffe, Emulsin, Cellulose, auch eine Glykose, ferner ein chromogenes Glykosid (gelb, mit alkalischer Lauge sich kirschroth färbend); kleine Mengen von *Amygdalin* und eisengrünender Gerbsäure; der Sitz der letzteren ist sicher in der Mandelschale. (Arch. Pharm. [3] 1. 420.)

E. Pfeiffer, Ueber den *Farbstoff der Rohseide.* Der gelbe Farbstoff der Rohseide ist weiter Nichts als ein mehr, oder weniger verändertes, seines Blaues beraubtes Chlorophyll und aus den vorkommenden grünlichen Cocons oder der grünlichen Rohseide, welche Vf. verwandte, konnte er unverändertes Chlorophyll, spaltbar in Blau u. Gelb durch salzsäurehaltigen Aether, ausziehen. (Arch. Pharm. [3] 1. 424.)

E. Reichardt, Die chemischen *Untersuchungen der Brunnen- und Quellwässer* in Beziehung auf die Gesundheitspflege. (Wittst. Vrtljschr. **22.** 1.)

Frank Clowes, Ueber *oleïnsaures Quecksilber.* Vf. hat auf Veranlassung von **Marshall** eine Verbindung des Quecksilbers mit Oleïnsäure in der Weise erhalten, dass er durch Präcipitation einer Lösung von Quecksilbernitrat mit kaustischem Kali erhaltenes gelbes Quecksilberoxyd, frisch gefällt und getrocknet, in Oleïnsäure unter Erwärmen auf etwa 150° löste. Von Hopkin u. Williams sind verschiedene derartige Lösungen in den Handel gebracht, eine 5 p. c. (blassgelb, wie Olivenöl, aber dünner), eine 10 p. c. (von der Consistenz des Oleum Lini) und eine 20 p. c., welche eine dicke, salbenartige Masse darstellt, die leicht bei der Körpertemperatur schmilzt und auf der Haut eine Art transparenten, klebrigen Firniss bildet. Bei der Bereitung darf keine zu hohe Temperatur angewendet werden, weil sonst Reduction zu Quecksilbermetall eintritt. Englische Aerzte glauben, dass diese reinliche und elegantere Form einer Quecksilbersalbe das Unguentum cinereum verdrängen werde, da es vermöge der grossen Imbibitionsfähigkeit der Oleïnsäure leicht zur Resorption gelange. Das Präparat darf nicht kräftig eingerieben werden, weil es sonst leicht Pusteln und Hautreizung bedingt, was ein geringer Zusatz von Schmalz oder Olivenöl verhindern kann. Besser applicirt man jedoch das Mittel mit dem Pinsel oder streicht es leicht mit dem Finger auf. Bei Gelenkleiden fand Marshall eine Combination mit Morphinoleat zweckmässig. Auf 10 Thle. der Lösung des Quecksilber-Oleates wird 1 Thl. Morphium purum zugesetzt (kein Morphinsalz, weil sich solches nicht löst). Es soll dadurch sehr rasch die Schmerzhaftigkeit sich lindern. (Pharm. J. and Transact. 1872. 971; N. Jahrb. Pharm. **38.** 211.)

P. Limousin, *Schwefelweinsaures Natron* (Natr. sulphovinicum). Dieses von Rabuteau als mildes Purgans empfohlene Salz wird nach dem Vf. vortheilhaft auf folgende Weise bereitet: 1 Kgrm. reine Schwefelsäure von 1,715 spec. Gew. und 1 Kgrm. Spiritus von 96° werden durch zwei Trichter in einen dritten Trichter gebracht, welcher in einer Flasche steht, die in einer Kältemischung oder in fortwährend abfliessendem kaltem Wasser gehalten wird, so zwar, dass beim Zufliessen der beiden Flüssigkeiten der Alkohol im Ueberschusse bleibt. Die Mischung wird 4—5 Tage in einer Temperatur von 20—25° C. gehalten, dann mit 5—6 Lit. dest. Wasser verdünnt und hierauf mit etwa 100 Grm. kohlens. Baryt (in Wasser) gesättigt. Ist der Sättigungspunkt erreicht, so lässt man den schwefels. Baryt absetzen und filtrirt. Die so erhaltene Lösung von äthylschwefels. Baryt wird mit 55—60 Grm. in 4 Lit. dest. Wasser gelöstem reinen Natron carbonicum gesättigt, und sobald kein Niederschlag mehr entsteht und die Lösung neutral reagirt, decantirt und filtrirt, das Filtrat im Wasserbade zu 1,33 sp. Gew. abgedampft und der Krystallisation überlassen. Das so erhaltene Product, etwa 1 Kgrm., ist reines äthylschwefels. Natron, dessen Lösung in dest. Wasser mit Chlorbarium und Schwefels. keinen Niederschlag geben darf. Das gut getrocknete und krystallisirte Salz verändert sich nach dem Vf. an der Luft nicht, und zieht weder Feuchtigkeit an, noch verwittert es. Die Lösung zerfällt beim Erhitzen auf 120° in schwefels. Natron und Alkohol, lässt sich aber ohne Zersetzung 1 Jahr lang aufbewahren. Man muss reinen kohlens. Baryt benutzen, weil unreiner (Witherit) viel schwächer auf die Aethylschwefels. wirkt; die Wiederanwendbarkeit bei ferneren Operationen liegt auf der Hand. Kohlens. Kalk giebt schlechte Resultate und verhindert die Krystallisation des zu gewinnenden Salzes, weil der Kalk nicht vollständig entfernt werden kann. Bei diesem Verfahren genügt 1 Theil Säure, um 1 Thl. Alkohol in Aethylschwefels. zu verwandeln. Man muss reinen Alkohol verwenden, weil das Salz sonst einen unangenehmen Geruch bekommt. Das Salz krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, die 10 p. c. Krystallwasser enthalten, löst sich leicht in Wasser, verdünntem Spiritus und Glycerin, wenig in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Bei 18° löst Wasser fast das gleiche Gewicht. Die Lösung kühlt sich fast doppelt so stark (13° C.) ab als die von schwefels. Natron. Sie schmeckt wenig bitter und hat einen süssen Nachgeschmack, der sie angenehm nehmen lässt. Für den Erwachsenen genügen nach Blache 20—25 Grm., für Kinder 10—15 Grm., in Syrup oder Zuckerwasser, als purgirende Dosis. (N. Jahrb. Pharm. **38.** 210.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Baumhauer, Ueber die *Structur isomorpher Krystalle*. Vf. hat sich mit dem Studium der durch auflösende Flüssigkeiten auf Krystallflächen hervorgerufenen sogen. Aetzfiguren beschäftigt und gefunden, dass diese bei isomorphen Körpern zwar stets eine gewisse Aehnlichkeit der Form, nicht aber auch die gleiche Lage gegen die Flächen der Krystalle zeigen. So ergab sich z. B. bei der isomorphen monoklinen Gruppe: Eisenvitriol, schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak, schwefels. Nickeloxydul-Kali u. schwefels. Nickeloxydul-Ammoniak keine bedeutende Verschiedenheit der durch Wasser als Aetzmittel hervorgerufenen Vertiefungen. Zwar verhalten sich die analogen Flächen dieser Körper nicht genau gleich (was den etwas von einander abweichenden Winkeln entspricht), allein in ihrer Lage stimmen die Aetzfiguren auf denselben doch, soweit Vf. sie untersuchte, überein. Besonders ähnlich, fast identisch sind die Aetzfiguren der beiden letztgenannten Doppelsalze. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigt die Gruppe Kalkspath, Dolomit und Spatheisenstein. Der Kalkspath lässt nach dem Aetzen mit Salzs. auf seinen Spaltungsrhomboederflächen deutliche dreiseitige gleichschenklige Vertiefungen erkennen, welche ihre Spitze dem Scheiteleck des Krystalles zuwenden. Umgekehrt, mit der Basis nach dem Scheiteleck, liegen die durch Aetzen mit kochender Salzsäure auf den Spaltungsrhomboederflächen des Spatheisensteins erzeugten etwas lang gedehnten dreiseitigen gleichschenklichen Vertiefungen. Aehnlich wie Spatheisenstein verhält sich nach K. Haushofer auch der Dolomit. Wir sehen aus den angeführten Beispielen, dass isomorphe Körper hinsichtlich ihrer Aetzfiguren entweder nahe übereinstimmen oder wesentliche Verschiedenheiten zeigen können, wenigstens was die Lage der Figuren betrifft. Es lässt dies auf eine entsprechende Aehnlichkeit oder Verschiedenheit der Structur und der Molecularformen dieser Körper schliessen. Insofern können die genannten Thatsachen als Belege für eine von Kekulé auf der Naturforscherversammlung zu Insbruck ausgesprochene Ansicht aufgefasst werden. Der Genannte hat nämlich u. A. darauf hingewiesen, dass man in den Atomsystemen, die wir Moleküle nennen, offenbar die Atome in möglichster Gleichgewichtsmenge, also wohl auch in möglichst symmetrischer Stellung im Raume annehmen müsse. Bei der Besprechung des Isomorphismus, insbesondere einiger Ferrosalze mit Magnesium- oder Calciumsalzen, wird K. zu dem Gedanken geführt, gleiche Krystallform setze nicht nothwendig eine allseitige Gleichheit der Moleküle voraus, sondern könne auch durch theilweise, und vielleicht sogar einseitige Gleichheiten der Molecularformen veranlasst werden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 857.)

Alph. Favre, Ueber die *Phosphoritlager* und die Art ihrer Entstehung. (Arch. Sc. Phys. et Natur. **45**. 233.)

7. Analytische Chemie.

Salleron, Ein neues *Colorimeter*. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 302; C.-Bl. 1872. 247.)

H. Rheineck, Ein neues *Colorimeter*. (Zeitschrift für anal. Chem. **11**. 301; C.-Bl. 1871. 647.)

Stammer's *Farbenmaass* (C.-Bl. 1872. 62) ist nach neueren Angaben des Genannten von den Fabrikanten Franz Schmidt u. Haensch in Berlin (Neue Schönhauserstrasse 2) durch einen optischen Aufsatz mit beweglichem Ocular versehen worden, welche Vorrichtung beide Sehfelder zu einem durch einen schwarzen Strich halbirten Kreis vereinigt und dadurch die Einstellung gleicher Farben sehr erleichtert. (Pol. J. **206**. 331.)

H. Fresenius wendet gegen die von Chatard empfohlene Methode des *Auswaschens gelatinöser Niederschläge* (C.-Bl. 1872. 240) ein, dass dieselbe nicht in allen Fällen unbedenklich ist, da die Niederschläge beim Verdampfen zur Trockne leicht fremde Stoffe einschliessen können, die sich ihnen dann durch Auswaschen nicht mehr entziehen lassen. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 299.)

E. Reichardt, Apparat zur *Bestimmung von Gasen in Flüssigkeiten*. Der Apparat besteht aus einer Flasche A, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, einer zweiten Flasche in Form eines hohen mit Stöpsel zu verschliessenden Cylinders B, welche als Gasometer dient, einer dritten Flasche C, welche als Wasserreservoir benutzt wird und endlich einer Quecksilberwanne mit Messrohr. Die Grössenverhältnisse sind folgende: A fasst je nach dem Bedarf 100 C.-C. bis 1 Lit., B $^1/_2$—1 Lit., C ist etwa doppelt so gross als B. A ist mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in welchem ein dicht unter ihm mündendes zweimal rechtwinklig umgebogenes Gasableitungsrohr a steckt. Der nach unten gebogene Schenkel desselben geht durch eine erste Durchbohrung des Stopfens, welcher B verschliesst und ragt innerhalb dieser Flasche bis $^2/_3$ ihrer Höhe hinein. Durch eine zweite Durchbohrung des genannten Stopfens geht ein Glasrohr b bis fast auf den Boden von B, liegt oberhalb des Stopfens rechtwinklig um und ist daselbst kurz abgeschnitten. Endlich geht durch eine dritte Durchbohrung des Stopfens von B ein kurzes Gasableitungsrohr d, dicht unter dem Stopfen endigend, oben unter einem Winkel von 45°

nach unten umgebogen und daselbst kurz abgeschnitten. Das Rohr b ist durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn mit einem anderen rechtwinklig nach unten umgebogenen Rohre c verbunden, dessen längerer, nach unten gehender Schenkel durch eine erste Durchbohrung der Flasche C führt und bis fast auf den Boden derselben reicht. Eine zweite Durchbohrung des Stopfens von C enthält noch ein kurzes, dicht unter dem Stopfen endigendes, aussen umgebogenes, offen bleibendes Glasrohr f. Endlich ist das Rohr d, welches in dem Stopfen von B steckt und schief nach unten umgebogen ist, ebenfalls durch Kautschukschlauch und Quetschhahn mit einem längeren Gasableitungsrohre verbunden, welches bis in die Quecksilberwanne reicht und unterhalb der graduirten Gasmessröhre endigt. Soll nun der Apparat in Gang gesetzt werden, so füllt man zuerst die Flasche B ganz und C etwa zur Hälfte mit ausgekochtem, noch warmem Wasser, setzt auf B und C die Stopfen mit ihren Röhren auf, verbindet aber noch nicht die Flasche mit dem Apparate. Dann öffnet man beide Quetschhähne und bläst durch das Rohr f, wodurch Wasser aus C nach dem Gasometer B gedrückt und die Röhre a, sowie auch d—e vollständig angefüllt werden. Ist dies erreicht, so schliesst man die beiden Quetschhähne, wodurch sich das Wasser in den Röhren erhält. Nun setzt man den an der Röhre a befindlichen Kautschukstopfen auf die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ganz angefüllte Flasche A, öffnet einen Augenblick den Quetschhahn d—e, damit der durch das Einsetzen des Stopfens gesteigerte Druck ausgeglichen wird, macht den Quetschhahn b—c ganz auf und erhitzt den Kolben A zur Austreibung des Gases. Dieses sammelt sich zuerst, da es wegen des Quetschhahnes d—e nicht nach der Quecksilberwanne entweichen kann, in dem Gasometer B, während das dadurch verdrängte Wasser nach dem Reservoir C gedrückt wird. Will man Gas in die Messröhre bringen, so öffnet man den Quetschhahn derselben und bläst, wenn nöthig, durch f hinein, wodurch man zu jeder beliebigen Zeit während des Versuches beliebige Quantitäten hinüberführen und untersuchen kann. (Zeitschr. anal. Chem. **11.** 271.)

Tessier, *Eisenchloridlösung als Reagens auf Jod.* Wie bekannt, löst sich Jod in gewissen, aber veränderlichen Mengenverhältnissen, sei es durch Zerreiben, sei es in der Siedehitze, in gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten auf, in welchen es durch gewöhnliche Reagentien nicht mehr zu erkennen ist. Vf. hat nun gefunden, dass sich die bekannte Fähigkeit des Eisenchlorids, Jod aus seinen Lösungen abzuscheiden, auch hier mit Vortheil verwenden lässt. Wenn nämlich einer solchen zugleich jod- und tanninhaltigen Flüssigkeit bei 18° R. einige Tropfen einer neutralen Eisenchloridlösung zugesetzt werden, so wird das Jod sofort frei und kann erkannt werden, wenn man einen inwendig mit Stärkekleister bestrichenen kleinen Glastrichter verkehrt über das Gefäss stellt. Statt dieser Combination kann man auch zwei aufeinander gelegte Uhrgläser benutzen. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11.** 313.)

Cornwall, *Entdeckung des Kalis durch die Flammenprobe.* Der Gebrauch des Kobaltglases und der Lösung des Indigo's in Schwefelsäure, um Kali durch seine Flamme zu entdecken, ist allgemein bekannt. Wenn indess der Kaligehalt in den Natronsalzen sehr klein ist, erscheint die Kaliflamme so schwach, dass sie durch diese Agentien nicht entdeckt werden kann, wie dies leicht bewiesen wird durch Prüfung einer conc. Lösung des gewöhnlichen Kochsalzes, welches sehr wenig Kali enthält, oder durch Zersetzung gewisser Zeolithe, als: — Heulandit aus dem Fassathal in Tyrol oder vom Sullivan's Neck, Nova Scotia; — Analcit von den Seisser Alpen; — Thomsonit von Seeberg in Böhmen, die alle nur einen geringen Kaligehalt haben. Bei keinem von diesen Mineralien, ausgenommen vielleicht bei dem weissen Heulandit von Sullivan's Neck, kann die Flamme von einer gleich starken Natronflamme mit Sicherheit unterschieden werden. In einer Lösung des reinen Kalipermanganats haben wir indess ein Mittel, höchst kleine Quantitäten von Kali durch seine Flamme zu entdecken. Mit Salzsäure zur Auflösung gebracht, gab jedes der oben erwähnten Mineralien eine vollkommen deutliche Kaliflamme durch die Kali-Permanganatlösung, bei deren Gebrauch reines Chlornatrium wiederholt und mit Bestimmtheit unterschieden werden konnte von demselben Chlorid mit Beimengung von nur 0,4 p. c. Kali, das letztere als Carbonat hinzugefügt, mit ein oder zwei Tropfen Salzsäure. Wie unten zu ersehen, ist dies nicht die äusserste Grenze, ausgenommen für reine Natronsalze. Während das gewöhnliche Kochsalz, welches Kali enthält, eine Flamme erzeugt, die unsichtbar wurde durch eine Schicht von Indigolösung oder Kobaltglas, wenn Kochsalz oder kohlens. Lithion am Platindraht in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners gebracht wurde, so war eine breite rothe Kaliflamme durch die Permanganatlösung deutlich sichtbar. Selbst mit einem Taschen-Spektroskop, namentlich mit dem von Browning in London, konnte das Kali nicht mit Gewissheit entdeckt werden, desgleichen nicht, oder nur durch einen sehr geübten Arbeiter in der Mehrzahl der Zeolithe, während es durch die Permanganatlösung deutlich erkannt wurde. Die Durchsichtigkeit einer solchen Lösung gegen den lichtvollen Strahl der Kaliflamme ist ganz erstaunlich. Wenn die Permanganatlösung an einem dunkelen Orte in einem dicht geschlossenen Gefässe aufbewahrt und in diesem so viel Luft, wie zur Ausdehnung nöthig, gelassen wird, kann sie sich lange halten. Sie kann auch durch eine Lösung von Anilinfarben ersetzt werden, welche, wenn Licht durchgelassen wird, genau dieselbe Farbe bekommt. Eine solche Lösung wird durch Auflösen von Anilinblau in Alkohol,

sowie von wenigen Tropfen einer Lösung vom Hoffmann'schen Violet, oder irgend einer anderen röthlichen Anilinlösung bereitet. Wenn die Lösung zu blau ist, geht die Natronflamme zu leicht hindurch; wenn sie zu roth ist, geht es ebenso mit der Lithionflamme, so dass das Anilinviolet sorgsam hinzugefügt werden muss, indem man die Anilin- und Permanganatlösungen nur dem hellen Himmelslichte, nicht aber dem Sonnenlichte aussetzt. Jede Lösung wird am besten gebraucht in einer keilförmigen Flasche, 8 Zoll lang, so dünn als möglich an einem Ende und 1 Zoll dick am anderen, wobei die Lösung so stark erscheint, dass sie 1½ Zoll vom dicksten Ende gegen die kräftigste Natron- oder Lithionflamme dunkel ist. Oder sie kann in eine quadratische Flasche gegeben werden. Der operirende Chemiker muss indess sicher sein, dass die Natron- oder Lithionsalze, welche er anwendet, um seine Lösung zu prüfen, kein Natron enthalten. Wenn Silicate, welche immer eine schwächere Natronflamme hervorbringen, zu prüfen sind, muss die Mitte des Prisma's zur Anwendung kommen, wenn kein Lithium zu erwarten ist, und die Kaliflamme in ihrer Stärke nachgelassen hat. Silicate, durch Säuren zersetzt, sind am besten in conc. Lösungen zu prüfen; aber in allen Fällen dürfte die Probe auf einem leichten, wenngleich nicht so ganz genauem Wege zu machen sein, durch einfache Erhitzung der fein gepulverten Substanz in einem Platinlöffel mit einer Mischung von 2 Thln. Gyps und 1 Thle. Flussspath. Auflösliche Salze sind einfach mit Wasser zu befeuchten. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **31.** 429.)

Th. M. Chatard benutzt zur qualitativen *Bestimmung kleiner Manganmengen* die von Hoppe-Seyler herrührende qualitative Methode, welche auf der Bildung von Uebermangansäure durch Kochen mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd beruht. Die Mangansäure wird nämlich mit einer Normallösung von oxalsaurem Ammon titrirt. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11.** 308.)

A. Eschka, Verfahren zur *Bestimmung des Quecksilbers* in seinen Erzen. (Zeitschr. f. Chem. **11.** 344; C.-Bl. 1872. 247.)

Alex. Müller, Ueber die *quantitative Bestimmung der organischen Substanz und der Salpetersäure im Trinkwasser.* Vf. hat zu diesem Zwecke schon früher (C.-Bl. 1870. 504) vorgeschlagen, das Wasser mit einem Ueberschusse von kohlens. Natron zur Trockne zu dampfen, den Rückstand mit heissem Wasser zu digeriren, zu filtriren und den Filterinhalt gut auszuwaschen. Derselbe enthält die erdartigen Bestandtheile des Wassers nebst Kieselsäure und Phosphors., aber nur Spuren organischer Materien, während (nahezu) die ganze Menge der letzteren in das Filtrat übergegangen ist. Letzteres wird mit Salzsäure genau neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 115—120° getrocknet, gewogen und zuerst für sich zur Zerstörung der organischen Substanz und sodann nach Zusatz von doppelt chroms. Kali zur Austreibung der Salpeters. geglüht. — Wittstein hatte dagegen den Einwand erhoben, dass der erste Glühverlust die Menge der organischen Substanz nur dann richtig angeben könne, wenn das Wasser keine Salpetersäure enthalte. Da aber fast kein Trinkwasser von dieser Säure frei sei, so würden fast immer zwei Fehler auftreten. Je nach den bezüglichen Mengen von organischer Substanz und Salpeters. werde die erstere gänzlich oder theilweise durch den Sauerstoff der letzteren verbrannt, und an die Stelle des salpetersauren Salzes treten entweder kohlensaures oder salpetrigs. Salz oder beide. Der erste Glühverlust liefere daher zuviel organische Substanz und der zweite zu wenig Salpetersäure.

Dagegen bemerkt Müller, dass er in seiner Mittheilung das ausdrücklich angiebt: „Der gewogene Rückstand wird durch Glühen zuerst für sich von aller organischen Substanz, und zuletzt mit Kaliumdichromat von aller Salpetersäure befreit und abermals gewogen" .... und: „Wenn die Menge ... der im Wasser vorhandenen Salpeters. bekannt ist, so ergiebt der Glühverlust nach Abzug der Salpetersäure den Gehalt des Wassers an organischer Trockensubstanz" ... A. a. O. hat Vf. nicht angegeben, wie die Salpetersäure bestimmt werden soll. Jedenfalls aber dürfte unzweifelhaft sein, dass er nicht den Gewichtsverlust der ersten Glühung als ausschliesslich durch die organische Substanz bedingt und dass er ebensowenig den Gewichtsverlust der Schmelzung mit Kaliumdichromat als die Gesammtmenge der Salpetersäure anzeigend hingestellt hat. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11.** 285.)

Fr. Weil, Neues maassanalytisches Verfahren zur *quantitativen Bestimmung des Zuckers.* Man lässt nach bekannter Norm eine abgewogene Menge oder ein abgemessenes Volumen der zu titrirenden Traubenzucker-Lösung oder der vorläufig in Traubenzucker übergeführten Rohrzucker-Lösung auf ein bestimmtes Volumen einer titrirten Fehling'schen Kupferlösung einwirken, welche letztere jedoch im Ueberschusse zugesetzt werden muss, so dass die Lösung nach beendigter Reaction noch tief blau gefärbt bleibt. Die dem vorhandenen Zucker entsprechende Menge des niedergeschlagenen Kupferoxyduls wird durch Decantation und Filtration von der blauen Flüssigkeit getrennt. Nach Ansäuern dieser letzteren mit einem Ueberschusse von reiner Salzsäure bestimmt man das darin noch enthaltene Kupfer mittels des vom Vf. (Zeitschr. für anal. Chem. **9.** 297) mitgetheilten maassanalytischen Verfahrens. Man zieht nachher die so gefundene Kupfermenge von der

Gesammtmenge des in dem bekannten Volumen der verbrauchten Fehling'schen Lösung enthaltenen Kupfers ab. Der Rest ist genau das durch den Zucker reducirte Kupfer. Durch einfache Rechnung ergiebt sich hieraus die in der zu analysirenden Substanz vorhandene Zuckermenge, da ja 317 Grm. metallisches Kupfer genau 180 Grm. Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) oder 171 Grm. Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$) entsprechen. (Zeitschrift f. anal. Chem. **11.** 284.)

Alex. Müller, Beitrag zur *Milch-Analyse*. Eine vom Vf. im Jahre 1861 angegebene Methode der Milchanalyse (Journ. f. prakt. Chem. **82.** 13) beruht darauf, die Milch mit einer angemessenen Menge von absolutem Alkohol und Aether zu schütteln, wodurch man Caseïn, Milchzucker und Mineralbestandtheile als feinpulverige Fällung erhält, während die Lösung Milchfett und Wasser enthält. Diese Methode ist neuerlich annähernd von A. Schukoffsky (C.-Bl. 1872. 248) zur Untersuchung der Frauenmilch benutzt worden, doch sind zwei wesentliche Punkte dabei nicht berührt worden. Für den Erfolg der Digestion (mit obligatem Umschütteln!) ist es wesentlich, die Mengenverhältnisse von Milch, Alkohol und Aether so zu wählen, dass alles Milchwasser und alles Fett in den Aetheralkohol übergehen kann, und für die Leichtigkeit der Fettbestimmung ist wesentlich, die Contraction zwischen Wasser, Aether und Alkohol zu kennen, um (ohne Filtrirung) aus einem abgehobenen aliquoten Theil den Fettgehalt der ganzen Lösung berechnen zu können. Die Menge des in Lösung übergehenden Milchzuckers ist gering und sehr constant; bei Extraction süsser Kuhmilch betrug sie auf 60 C.-C. ätheralkoholische Lösung rund 20 Milligrm. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11.** 285.)

F. A. Flückiger, Ueber einige *Reactionen des Chinins und Morphins*. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11.** 317; C.-Bl. 1872. 379.)

E. Kopp, Ueber die Methode zur *Unterscheidung und Trennung von Seide, Wolle und Pflanzenfasern* in gemischten Geweben. (Pol. C.-Bl. **26.** 1423.)

8. Technische Chemie.

P. Weiskopf, *Filter aus gefilzten Glasfäden*. In neuerer Zeit werden auf Veranlassung der österreichischen Regierung Versuche gemacht, zu ausserordentlich feinen Fäden gesponnenes Glas zur Darstellung von Glasschmucksachen zu benutzen. Vf. hat versucht, solche Glasfäden zu filzen, was ihm auch ohne Mühe gelang, und selbe dann nach Art des Asbestes als Filter anzuwenden. Vf. hebt hervor, dass solche Glasfilter mit ausserordentlicher Schnelligkeit ein sehr reines Filtrat geben, und erklärt sich gern bereit, Glaswolle zu besorgen und zuzusenden. Morchenstern in Böhmen. (Pol. J. **206.** 243.)

Jul. Müller, Ueber den Werth der aus *plastischer Kohle verfertigten Wasser-Filter*. Die Versuche ergaben folgendes Resultat: Der Werth der Kohlenfilter beruht nur in dem Zurückhalten grober mechanischer Verunreinigungen wie Sand, Lehm etc. und bei noch nicht langem Gebrauche wohl auch in der namentlich der frisch geglühten Kohle zukommenden Eigenschaft, etwa vorhandenenen faulen Geruch zu entfernen; nimmermehr aber können, wie vielfach behauptet wird, mittels der plastischen Kohlen-Filter contagiöse Stoffe aus dem Wasser entfernt werden. (Arch. Pharm. [3] 1. 385.)

Verwendung *arsenhaltiger Kupferfarben*. (D. Ind.-Z. 1872. 493.)

R. Hasenclever, Ueber *Röstöfen für die Entschwefelung von Erzen* zur *Schwefelsäurefabrication*. (Pol. J. **206.** 274.)

W. Hupfeld, Ueber *Pressen von Bessemerstahl* in flüssigem Zustande. (Polyt. Journ. **206.** 279.)

V. Harcourt, Abscheidung des *Schwefelkohlenstoffes aus dem Leuchtgase*. Vf. hat gefunden, dass beim Erhitzen einer Mischung von Schwefelkohlenstoffdampf und Wasserstoff bis zur Rothgluth, ersterer sich in Schwefelwasserstoff verwandelt. Durch diese Reaction kann man nun den Schwefelkohlenstoff aus dem Leuchtgase entfernen, indem man einfach das Gas bis zur Rothgluth erhitzt, da der Schwefel sich dabei mit dem Wasserstoffe des Leuchtgases zu Schwefelwasserstoff verbindet, welcher dann mit dem übrigen Schwefelwasserstoffe beim Durchleiten durch die Reinigungsmasse absorbirt wird. Vf. hat Leuchtgas, welches in 100 Cubikfuss 30 Gran Schwefel enthielt, durch eine rothglühende Röhre und dann durch einen mit Eisenoxyd gefüllten Reiniger geleitet, und nachher gefunden, dass der Schwefel sich auf 5—6 Gran in 100 Cubikfuss reducirt hatte. (Polyt. J. **206.** 335.)

E. Brescius, Ueber die Verwendung des *Tannins zum Klären des Bieres*. Auf 1000 Lit. Bier sind ca. 8 Loth Tannin nöthig, welches in einem gläsernen oder irdenen Gefässe mit etwa 1½ Pfd. Regenwasser durch Umrühren mit einem Holzstabe aufgelöst wird (Metall ist zu vermeiden). Die Auflösung schüttet man in das Fass und mischt sie auf passende Weise mit dem Biere. Nach 3—4 Tagen setzt man 1 Lit. Schöne von Hausenblase oder 2 Lit. von Gelatine zu, wobei gerechnet ist, dass ein Pfund Hausenblase oder Gelatine 50 Lit. Schöne geben, so also, dass auf 1000 Lit. Bier 10 Grm. oder ca. ¾ Loth Hausenblase oder ca. 1½ Loth Gelatine nöthig wären. Die vollständige Klärung des Bieres durch das Absetzen

der Schöne wird wie beim Weine nicht immer nach gleicher Zeit eintreten, jedoch kann sie nach 8 Tagen erfolgt sein. (Pol. Notizbl. **27.** 342.)

C. Kohlrausch, Beitrag zur Erzielung übereinstimmender Untersuchungsresultate beim *Rohzuckerhandel* (Organ d. Ver. f. Rübenzuckerindustr. in d. österr.-ungar. Monarchie. 1872. Octoberheft; Pol. J. **206**. 318.)

Meister, Lucius u. Brüning führen in ihrer chemischen Fabrik die *Darstellung von Fuchsin* schon seit längerer Zeit in der Weise aus, dass sie Anilinöl mit Nitrobenzol in Rosanilin umwandeln, wobei die Anwendung von Arseniksäure vermieden wird. Die Bildung des Rosanilins kann nach folgender Gleichung gedacht werden:

$$\underbrace{2.\left.(C_{14}H_7)HH\right\}N}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{C_{12}.(NO_4)H_5}_{\text{Nitrobenzol}} = \underbrace{(C_{12}H_5)_3N_3}_{\text{Rosanilin}} + \underbrace{4\,H_2O.}_{\text{Wasser.}}$$

Obgleich man auch in anderen Fabriken schon Fuchsin ohne Arseniksäure, beispielsweise mit salpeters. Quecksilberoxyd darstellte, so ist der Herstellungspreis für solche Producte immer ein höherer gewesen, als für gewöhnliches Arsenikfuchsin. Bei der Methode mit Nitrobenzol sind die Herstellungskosten nicht bedeutender als gewöhnlich, so dass in einiger Zeit die gänzliche Beseitigung der Arseniksäure aus der Anilinfarben-Fabrication zu erwarten steht. (Reimann's Färberztg. 1872. Nr. 43; Pol. J. **206** 312.)

Cooper, *Trockenplatten mit Salicin*: 24 Grm. gesättigte Auflösung von reinem Salicin in Wasser, 12 Grm. Tanninlösung von 1 : 8 mit etwas Carbolsäure, 6 Grm. alkoholische Gallussäurelösung von 1 : 10, 1 Grm. weisser Zucker und 84 Grm. destillirtes Wasser. Man taucht die gewaschene Platte eine Minute in dies Bad. (Phot. Arch. **13**. 229.)

Scamoni, Mittheilungen über den *Lichtdruck*. Vf. empfiehlt die Anwendung einer doppelten Gelatineschicht; für die untere Schicht nimmt er eine Auflösung von 6 Grm. Gelatine und 5—6 Grm. doppeltchroms. Kali in 300 Grm. Wasser, die auf 4.0 R. erwärmt und mit 100 Grm. geschlagenem Eiweiss gemischt, nach dem Erkalten abermals tüchtig geschlagen, gequirlt und filtrirt wird. Diese Lösung wird mit einem breiten Dachshaarpinsel auf die Platte aufgetragen und bei 38° R. in einem Wärmeschranke getrocknet. Sobald die Schicht trocken geworden, bedeckt man sie mit matt schwarzem Tuche und belichtet sie 5—10 Min. durch die Glasplatte. Dann legt man sie in warmes Wasser, bis dies glatt abfliesst, lässt sie gut abtropfen und übergiesst sie nochmals mit einer Auflösung, die in folgender Weise zusammengesetzt ist: a. 20 Grm. Gelatine in 125 Grm. Wasser; b. 4 Grm. Hausenblase in 60 Grm. Wasser; c. 6 Grm. geschlagenes Eiweiss; d. 36 Grm. Lösung von 1 Thl. doppeltchroms. Kali in 6 Thln. Wasser; e. 4 Grm. Auflösung von 5 Thln. Lupulin, 3 Thln. Benzoëharz, 2 Thln. Tolubalsam in 100 Thln. Alkohol, 12 Stunden digerirt; f. 1½ Grm. Silberlösung von 1 : 30; g. 45 Grm. Wasser, 3 Grm. Bromcadmium, 3 Grm. Jodammonium. Diese zweite Schicht lässt man im Wärmeschranke bei 25° R. trocknen. Die Belichtung soll unter einem recht klaren Negativ geschehen, bis die Zeichnung auf der Rückseite des Spiegelglases zu sehen ist. Dies stimmt indess nicht mit der Erfahrung anderer Lichtdrucker überein, die von schwach verschleierten Negativs die besten, dauerhaftesten Clichés erhalten. Auch die Angabe, dass man die belichtete Platte, nach gehörigem Abspülen, freiwillig trocknen lassen soll, stimmt nicht mit den Angaben derjenigen, welche behaupten, diese Platte müsse mit Mehl bedeckt und gebacken werden. Scamoni lässt die Schicht nach dem Waschen freiwillig trocknen, legt sie dann einige Minuten in kaltes, mit etwas Glycerin versetztes Wasser, wischt sie mittels eines feinen Schwammes gut ab, vertheilt die Feuchtigkeit mit einer feinen Tuchwalze und fettet das schwach sichtbare Bild mit einem in Oel getränkten Flanellläppchen leicht ein, wischt nochmals mit dem Feuchtschwamme darüber und beginnt sogleich, die Farbe aufzuwalzen. (Phot. Arch. **13**. 232.)

Ueber die Constitution der Flüssigkeiten.

Beiträge zur Moleculartheorie,

von

Alois Handl.

Diese bereits im vorigen Jahrgange (S. 433) im Auszuge erwähnte Abhandlung liegt jetzt ausführlich vor. Wir geben von derselben in Folgendem einen vollständigen Abdruck.

Ueber die Art der Bewegungen, von welchen die Wärmezustände der Körper bedingt werden, hat man bis jetzt nur wenige Untersuchungen angestellt; die eigentliche mechanische Wärmetheorie

hat sich — und das mit Recht — jeder speciellen Annahme darüber enthalten, und auch sonst sind nur für die gasförmigen Körper von Krönig* und Clausius** Ansichten aufgestellt und begründet worden, welche sich des Beifalles der meisten Physiker zu erfreuen hatten, und welche deren Eigenschaften gut zu erklären und eine ziemlich vollkommene Einsicht in das Verhalten ihrer Moleküle zu gewähren im Stande waren. Die Arbeiten von Clausius und anderen Physikern haben denn auch viele merkwürdige Wahrheiten auf diesem Gebiete zu Tage gefördert.

Für die flüssigen und festen Körper aber hat man, wie es scheint, noch gar nicht ernstlich versucht, das Verhalten ihrer Moleküle auf eine solche Weise zu erklären, dass diese Erklärung mit der Krönig'- und Clausius'schen Theorie der Gase in Zusammenhang und Uebereinstimmung wäre; der Letztere hat sich vielmehr einer Ausdrucksweise bedient, welche mehr als eine Beschreibung, denn als eine Erklärung des Verhaltens der Moleküle der genannten Körper angesehen werden kann; und doch musste gerade die Betrachtung der zahlreichen schönen Resultate in der Erweiterung der Kenntnisse über die Beschaffenheit der Gase, zu welchen die eifrige Verfolgung der Clausius'schen Theorie geführt hat, zur Ermunterung dienen, auch bei den Körpern der anderen Aggregatzustände Aehnliches zu versuchen.

Eine Arbeit von Wiener „über das atomistische Wesen des tropfbar flüssigen Körperzustandes"*** lässt Handl in dieser Beziehung nicht gelten, weil sie von der Annahme ausgeht, dass die Körpermoleküle und Aethermoleküle abstossend auf einander einwirken, und weil sie ferner voraussetzt, dass die Schwingungen der Körpertheilchen und der Aethertheilchen unabhängig von einander geschehen, in festen Körpern gleichgerichtet, in flüssigen entgegengesetzt, und weil sie sonst noch Manches enthält, was geringe Wahrscheinlichkeit für sich hat und den anderweitig angenommenen Ansichten widerspricht.

Cl. nun spricht sich folgendermaassen aus:† „Nach den Betrachtungen über den gasförmigen Zustand bietet sich von selbst die Frage dar, wie sich der feste und flüssige Zustand vom gasförmigen unterscheiden. Obwohl eine in allen Einzelnheiten genügende Definition dieser Zustände eine viel vollständigere Kenntniss des Zustandes der einzelnen Moleküle erfordern würde, als wir bis jetzt besitzen, so glaubt Vf. doch, dass sich einige Hauptunterschiede mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angeben lassen. Eine Bewegung der Moleküle findet in allen drei Zuständen statt".

„Im festen Zustande ist die Bewegung der Art, dass sich die Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung lässt sich also bei festen Körpern als eine vibrirende bezeichnen. Indess kann sie doch noch von sehr complicirter Art sein. Erstens können die Bestandtheile eines Moleküles unter sich, und zweitens die ganzen Moleküle als solche vibriren, und die letzteren Vibrationen können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunktes u. in Drehungsschwingungen um den Schwerpunkt bestehen. In solchen Fällen, wo äussere Kräfte auf den Körper wirken, z. B. bei Erschütterungen, können die Moleküle auch bleibend in andere Lagen kommen".

Im Folgenden wird nur von jenen Bewegungen der Moleküle die Rede sein, welche in Hin- und Herbewegungen ihrer Schwerpunkte bestehen, u. von den drehenden Schwingungen derselben, sowie von den Bewegungen ihrer Bestandtheile ganz abgesehen werden. Diese Vibrationen des Schwerpunktes werden in den gasförmigen Körpern zu fortschreitenden Bewegungen der Moleküle, und es wird daher wohl gestattet sein, sie der kürzeren Ausdrucksweise wegen auch in festen und flüssigen Körpern schlechtweg als fortschreitende Bewegungen der Moleküle, im Gegensatze zu den Rotationen und den Bewegungen der Bestandtheile derselben zu bezeichnen. Die Berechtigung, von den beiden letzteren Arten der Molecularbewegung vorläufig abzusehen, lässt sich aus dem Satze ableiten, dass in jedem Körper das Verhältniss zwischen den lebendigen Kräften der fortschreitenden Molecularbewegungen und der Bewegungen der Bestandtheile ein constantes ist, wie Cl. für die Gase bewiesen hat. Dieser Beweis kommt darauf hinaus, dass in einem, sehr viele Moleküle enthaltenden Raume in jedem einzelnen Zeitmomente alle möglichen Arten des Zusammentreffens derselben vorkommen müssen; da nun die Bewegungen der Bestandtheile nur von der Art, wie die Moleküle mit einander zusammenstossen, abhängig sind, so werden sie in jedem Zeitelemente in derselben Weise erzeugt; es muss sich daher die gesammte Bewegung in einem stationären Zustande befinden, in welchem auch die lebendigen Kräfte der beiden bezeichneten Bewegungsarten in einem bestimmten constanten Verhältnisse zu einander stehen.†† Da sich dieselbe Betrachtung auch auf die Moleküle anderer Körper anwenden lässt, wobei es nur geschehen wird, dass bei jedem Körper ein anderer Werth für dieses constante Verhältniss auftritt, so wird es auch nicht unrecht sein, vorerst nur von den fortschreitenden Bewegungen der Moleküle allein zu sprechen.

„Im flüssigen Zustande", sagt Cl. weiter, „haben die Moleküle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinandertreibende Wirkung der Bewe-

---

*Krönig, Pogg. Ann. 99. 315.
**Clausius, Pogg. Ann. 100. 353.
***Wiener, Pogg. Ann. 118. 79.
†A. a. O. 359.
††Wüllner, Exp. Ph. III. 305.

gung ist aber im Verhältnisse zu der gegenseitigen Anziehung der Moleküle nicht stark genug, um die Moleküle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molekül an bestimmten Nachbarmolekülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molekülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolekülen. Es findet also in der Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Moleküle statt, aber so, dass die Moleküle dadurch nicht auseinander getrieben werden, sondern sich auch ohne einen äusseren Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten".

Die Verdampfung erklärt Cl. dann so: er nimmt an, „dass in der Mannigfaltigkeit der Bewegungen der an der Oberfläche einer Flüssigkeit gelegenen Moleküle hin und wieder der Fall eintritt, dass ein Molekül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden u. drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolekülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben seine Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt."

Vf. glaubt nun, dass man über das Verhalten der Moleküle in flüssigen Körpern eine von der Clausius'schen etwas abweichende Meinung aufstellen und damit die Eigenschaften der Flüssigkeiten deutlicher erklären kann, und schlägt zur Auseinandersetzung derselben den Weg ein, dass zuerst die durch Zusammendrückung erfolgende Bildung einer Flüssigkeit aus einem Dampfe verfolgt.

In einem Gase (Dampfe) befinden sich die Moleküle in so grossen mittleren Entfernungen von einander, dass jedes derselben sich durch eine gewisse Wegeslänge mit gleichförmiger Geschwindigkeit und in geradliniger Richtung fortbewegen kann, ehe es in die Wirkungssphäre eines andern kommt; geschieht dieses, so werden in einzelnen, verhältnissmässig seltenen Fällen, wo die Bewegungsrichtungen beider Moleküle in eine einzige gerade Linie zusammenfallen, die beiden mit beschleunigten Geschwindigkeiten auf einander zugehen, zusammenstossen und als vollkommen elastische Körper wieder aus einander prallen. Nach dem Stosse werden sich bei ihrer Entfernung von einander ihre Geschwindigkeiten in demselben Verhältnisse durch die anziehenden Molecularkräfte vermindern, in welchem sie vor dem Stosse, während der Annäherung, durch dieselbe Ursache vergrössert wurden; und wenn das eine von ihnen die Wirkungssphäre des andern, ruhend gedachten, wieder verlässt, so hat es wieder genau dieselbe relative Geschwindigkeit erlangt, mit welcher es früher in diese Wirkungssphäre eingetreten war. Aber ein solches wirkliches Zusammenstossen der Moleküle kann nur sehr selten vorkommen; meist wird der Fall eintreten, dass die Richtungen der ungestörten Bewegungen zweier Moleküle nahe an einander vorbeigehen würden, und dass diese Moleküle dann in Folge ihrer gegenseitig auf einander einwirkenden Anziehungskräfte in gewissen krummlinigen Bahnen, in einer Art Centralbewegung, um einander herumgehen; sie werden beide aus ihren ursprünglichen Richtungen abgelenkt werden, und jedes von ihnen nach irgend einer andern Seite fortschreiten, so zwar, dass ihre neuen Bahnen nach dem Austreten aus den betreffenden Wirkungssphären wieder geradlinig sind, und wieder mit der ursprünglichen, constanten Geschwindigkeit durchlaufen werden. Damit ein Gas dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ziemlich genau folge, ist die Erfüllung der Bedingung nothwendig, dass die geradlinigen Wegeslängen der Moleküle sehr gross seien, im Verhältniss zu den krummlinigen, welche sie zurücklegen, so lange sich eines in der Wirkungssphäre des andern befindet; mit andern Worten: Die mittleren Entfernungen der Moleküle müssen im Verhältnisse zu den Halbmessern ihrer Wirkungssphären sehr gross sein.

Denken wir uns nun ein Gas unter solchen Umständen, dass seine Temperatur, also die lebendige Kraft oder die Geschwindigkeit seiner Moleküle, immer unverändert dieselbe bleibe, nach und nach auf immer kleinere und kleinere Räume eingeschränkt, so werden die geradlinigen Wegesstücke der einzelnen Moleküle immer kürzer und kürzer, während die krummlinigen Antheile ihrer Bahnen, als nur von der Geschwindigkeit abhängig, immer dieselben bleiben; die Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze werden dabei immer grösser und der Druck gegen die einschliessenden Gefässwände immer stärker. Nun muss schon in einem vollkommenen Gase unter allen möglichen Fällen des Zusammentreffens der Moleküle, zwar selten, aber doch von Zeit zu Zeit, auch der vorkommen, dass ein Molekül, nachdem es kaum die Wirkungssphäre des einen Nachbarmoleküls verlassen hat, bereits wieder in die Wirkungssphäre eines anderen gelangt. Dann folgen also zwei krummlinige Wegstücke eines Moleküls unmittelbar auf einander, ohne durch ein geradliniges Wegstück von einander getrennt zu sein; und je dichter das Gas ist, desto häufiger wird dieses Ereigniss eintreten. Hat nun die Dichtigkeit des Gases einen solchen Werth erreicht, dass eine merkliche Anzahl von Molekülen sich, den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit gemäss, jederzeit in dem eben beschriebenen Zustande befindet, so hat die Substanz begonnen, sich aus dem gasförmigen Zustande zum flüssigen zu condensiren, und die obgenannte Anzahl der Moleküle repräsentirt die Menge der aus dem Dampfe niedergeschlagenen Flüssigkeit. Demgemäss könnte man das Verhalten der Moleküle in einem flüssigen Körper folgendermaassen definiren: In einem flüssigen Körper haben die Moleküle so grosse Geschwindigkeiten ihrer fortschreitenden Bewegungen, dass die gegenseitigen Anziehungskräfte zweier von ihnen nicht im Stande sind, diese Geschwindigkeiten vollständig aufzuheben, und je zwei Moleküle dauernd beisammen zu erhalten; jedes

Molekül geht mit einer erst zunehmenden und dann wieder abnehmenden Geschwindigkeit durch die Wirkungssphäre eines anderen hindurch, verlässt sie aber, um allsogleich wieder in die Wirkungssphäre eines anderen einzutreten; oder es greifen die Wirkungssphären der einzelnen Moleküle in einander, so dass ein Molekül (A), ehe es noch die Wirkungssphäre eines anderen (B) vollständig verlassen hat, schon in die eines dritten (C) gelangt, jedenfalls aber vermöge der ihm innewohnenden Geschwindigkeit von der einen dieser Wirkungssphären in die andere hinübergeht. Um diese Annäherung der einzelnen Moleküle bis zu dem Grade zu bewirken, dass ihre Anziehungssphären sich gegenseitig berühren oder durchkreuzen, und das aus ihren Geschwindigkeiten resultirende Bestreben nach Vergrösserung ihrer Entfernungen und Losreissung von einander zu überwinden, bedarf es (im Allgemeinen) einer gewissen Beschränkung des den Molekülen dargebotenen Raumes. Die Erfahrung lehrt, dass in einem unbegrenzten Raume fast alle Flüssigkeiten (durch Verdampfung) sich verlieren; und auch wo dies nicht der Fall ist, da kann man es noch erklären, ohne in Widerspruch mit der gerade ausgesprochenen Ansicht zu gerathen, wie sich alsbald zeigen wird.

Verf's. Meinung unterscheidet sich also von der Clausius'schen in Folgendem: Cl. sagt, die auseinandertreibende Wirkung der Bewegung ist nicht stark genug, die Moleküle ganz von einander zu trennen; ein Molekül verlässt ein anderes benachbartes nicht von selbst, sondern nur unter der Mitwirkung anderer, dasselbe anziehender Moleküle; die Moleküle halten sich auch ohne äusseren Druck in einem bestimmten Volumen zusammen, und die Verdampfung geschieht in Folge des günstigen Zusammentreffens der verschiedenen Arten der Bewegungen, welches eine Vergrösserung der Geschwindigkeiten bewirkt. Handl meint in diesen Punkten fast das Gegentheil von alledem: Die eigene Bewegung der Moleküle ist so stark, dass sie durch die Anziehungskraft eines Nachbarmoleküles nicht mehr aufgehoben, und die Trennung zweier Nachbarn von einander nicht verhindert werden kann; die Moleküle (wenigstens einer Flüssigkeit, welche noch eine merkliche Dampfspannung hat) füllen in der That jedes ihnen dargebotene Volumen vollständig aus, freilich in zweierlei sehr verschiedenen Formen, theils als Flüssigkeit, theils als Dampf. Zum Stattfinden der Verdampfung bedarf es nur des Umstandes, dass die Richtung der Bewegung eines in der Flüssigkeitsoberfläche befindlichen Moleküles nahezu senkrecht gegen diese Oberfläche sei, damit es, aus der Wirkungssphäre seiner nächsten Nachbarn herausgetreten, nicht wieder in die Wirkungssphären anderer Theilchen der Oberfläche gelange. Man sieht, dass diese Ansicht die Thatsache erklärt, wieso bei derselben Temperatur, also bei gleicher lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Moleküle, dieselbe Substanz im flüssigen und gasförmigen Zustande existiren kann, während dies unerklärt bleibt, wenn die Moleküle der Flüssigkeit wesentlich langsamere Bewegungen haben als die des Gases oder Dampfes.

Es scheint auf den ersten Blick, als ob sich gegen diese Vorstellungsweise folgende Einwendung erheben liesse: Wenn der flüssige Zustand einer Substanz darin seinen Grund hat, dass die Gastheilchen auf einen hinreichend engen Raum zusammengedrängt sind, und in Folge dessen immer einige von ihnen sich in gewissen hinreichend kleinen Entfernungen von einander befinden müssen, so werden bald diese, bald jene Moleküle in sehr rascher Abwechselung in diese Minimaldistanzen von einander kommen, es müsste also die Substanz sich allenfalls als ein durch den ganzen Raum gleichmässig vertheiltes Gemische von Gas und Flüssigkeit darstellen, dessen Dichtigkeit continuirlich von der des Gases bis zu der der vollkommenen Flüssigkeit anwachsen könnte.

Diese Einwendung ist aber sehr leicht zu widerlegen: Einmal ist in der That die Flüssigkeit, welche sich aus dem in einem grösseren Raume ausgebreiteten Dampfe, sei es wegen einer Druckvergrösserung, sei es wegen einer Temperaturverminderung, niederschlägt, von Anfang an gleichmässig in dem ganzen Raume vertheilt, wie man es an Nebeln und Wolken beobachten kann; zweitens aber ist sehr leicht einzusehen, dass die einmal an einer Stelle zusammengetretenen Moleküle — die daselbst bereits entstandenen, wenn auch noch so kleinen Flüssigkeitsmengen — nicht allsogleich wieder auseinanderstieben können, um an irgend einer anderen Stelle des Raumes wieder ähnliche transitorische Flüssigkeitsmengen entstehen zu lassen; sondern, sobald einmal einige Moleküle sich, wenn auch nur im Vorübergehen, nahe an einander befinden, so bildet die Gruppe derselben schon den Sitz einer stärkeren, auf die übrigen Moleküle wirkenden Anziehungskraft, so dass die grösste Wahrscheinlichkeit dafür besteht, dass in einer solchen Gruppe von Molekülen jederzeit die austretenden Moleküle wieder durch andere neu eintretende ersetzt werden; ja es werden sich solche Gruppen, je grösser sie einmal, sagen wir zufällig, geworden sind, desto leichter durch Zuzüge aus der Nachbarschaft verstärken; sie sinken dabei langsam zum Boden des Gefässes, oder werden durch die Adhäsion zu den Wänden desselben hingezogen, und fliessen endlich in eine einzige Flüssigkeitsmasse zusammen, indem ein constanter Raum mit constanter Dichte von Molekülen ausgefüllt wird, welche durch Verdampfung und Condensation fortwährend wechseln.

Eine ähnliche Betrachtung vermag auch zur Erklärung der Thatsache zu dienen, dass es Flüssigkeiten ohne merkliche Verdampfung giebt. Man muss nämlich sagen, im flüssigen Zustande ist die Geschwindigkeit der Moleküle so gross, dass sie durch die gegenseitige Anziehung zweier von ihnen nicht aufgehoben werden kann. Damit ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich bei gewissen Flüssigkeiten jedes Molekül in den Wirkungssphären mehrerer Nachbarmoleküle zugleich befinde, und dass die gemeinschaftliche Wirkung derselben das leiste, was ein einzelnes nicht zu bewirken vermöchte, die Verhinderung der Verdampfung.

Die vorgetragene Ansicht über das Verhalten der Moleküle in einer Flüssigkeit giebt deutlicher

als eine andere eine vollständige Einsicht in die Ursache für die leichte Verschiebbarkeit der Theilchen und für das Princip der nach allen Richtungen hin gleichmässigen Fortpflanzung eines von aussen her ausgeübten Druckes. Denn ein solcher Druck besteht immer in dem Bestreben, den Molekülen der unmittelbar gedrückten Fläche eine gewisse Geschwindigkeit nach einer bestimmten Richtung hin zu ertheilen; diese Geschwindigkeit wird nicht nur, wegen der elastischen Eigenschaften der Moleküle, auf die anderen übertragen, sondern die ursprünglich übereinstimmenden Bewegungsrichtungen derselben werden in der kürzesten Zeit in andere, nach allen möglichen Richtungen hin gewendete, verwandelt, ohne dass dabei etwas von der Geschwindigkeit verloren ginge; die ursprünglich nur in einer Richtung von den Molekülen empfangenen Stösse äussern sich also in allen möglichen Richtungen wieder; und zwar da jedes Molekül mit gleicher durchschnittlicher Geschwindigkeit wie alle anderen begabt ist, auch bei gleicher Zahl der Moleküle, d. h. bei gleicher Grösse der gedrückten Fläche, in einer überall gleichen Intensität.

Ferner lehrt die Erfahrung, dass die Spannkraftsmaxima der Dämpfe mit steigenden Temperaturen zunehmen, mit anderen Worten: je grösser die Geschwindigkeiten der Moleküle sind, desto kleiner muss (ohne dass das Gesetz dieses Zusammenhanges schon genauer bestimmt wäre) das Volumen werden, damit der Uebergang der Substanz aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand eintrete. Diese Thatsache lässt sich folgendermaassen erklären: Die Condensation tritt ein, sobald unter den sehr vielen verschiedenen Abständen der Moleküle von einander fortwährend eine gewisse Anzahl gefunden wird, deren Grössen kleiner sind als der Halbmesser der Wirkungssphäre eines Moleküls. Nun hat die relative Geschwindigkeit, mit welcher sich ein Molekül gegen das andere bewegt, sicherlich auch einen bestimmenden Einfluss auf die Gestalt der Bahn, in welcher es dessen Wirkungssphäre durchschneidet, somit auch auf die relative Dauer des Verweilens in derselben; je grösser jene Geschwindigkeiten, desto kürzer sind die von einem Molekül in der Wirkungssphäre des anderen zurückgelegten krummlinigen Wege, und desto geringer wird also die Wahrscheinlichkeit, dass sich zu einer gegebenen Zeit ein Molekül gerade auf einem solchen Wege befinden werde; diese Wahrscheinlichkeit muss also durch Verkürzung der geradlinigen Wegesstücke, d. h. durch Verminderung des Volumens, wieder auf den ursprünglichen Werth gebracht werden; und so kommt es, dass bei höheren Temperaturen eine stärkere Volumsverminderung, d. h. ein stärkerer Druck zur Herbeiführung des Sättigungszustandes der Dämpfe erforderlich ist.

Auch das Freiwerden von Wärme bei der Condensation der Dämpfe lässt sich auf folgende Art erklären: Die Temperatur des Dampfes ist bedingt durch die mittlere lebendige Kraft der Moleküle; ist der Dampf noch über seinem Condensationspunkte, so ist hauptsächlich die constante Geschwindigkeit, mit welcher die Moleküle die ausserhalb ihrer gegenseitigen Wirkungssphären gelegenen Wegesstrecken durchlaufen, von Einfluss auf die Grösse dieser lebendigen Kräfte. So lange aber zwei Moleküle sich innerhalb ihrer gegenseitigen Wirkungssphären befinden, ist die Geschwindigkeit ihrer Bewegung eine bedeutend grössere; beim Uebergange in den flüssigen Zustand also, wo dies beständig der Fall ist, vergrössert sich thatsächlich die mittlere lebendige Kraft der Moleküle durch die Wirkung der zwischen ihnen thätigen Anziehungskräfte, ihre Temperatur steigt also, es ist Wärme frei geworden. Umgekehrt: beim Verdampfen eines Moleküls aus der Flüssigkeit wird seine Geschwindigkeit durch die zurückziehende Wirkung der Flüssigkeitsoberfläche vermindert, so dass zunächst der neugebildete Dampf eine niedrigere Temperatur haben müsste als die Flüssigkeit. Diese Temperaturverschiedenheit zwischen Dampf und Flüssigkeit wird aber durch die Berührung derselben mit einander alsbald ausgeglichen; die Flüssigkeit giebt dabei so viel Wärme ab, als zur Herstellung des neuen Gleichgewichtes der Temperaturen erforderlich ist, und die ohne Abgabe einer Wärmemenge nach aussen hin eingetretene Temperatursverminderung entspricht demnach einem Verbrauche an Wärme.

Während, diesen Betrachtungen zufolge, der Unterschied zwischen flüssigen und gasförmigen Körpern hauptsächlich durch das ihren Molekülen zur Verfügung stehende Volumen bedingt ist. und die Temperatur gewissermaassen nur einen secundären Einfluss darauf hat, ist die Verschiedenheit im Verhalten der Theilchen fester und flüssiger Körper im Gegentheile wesentlich durch die Temperatur bedingt, und der äussere Druck oder das in Folge desselben veränderte Volumen vermögen nur in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes einen Uebergang des einen dieser Aggregatzustände in den anderen zu bewirken.

In einem festen Körper nämlich, stellt sich Vf. vor, sind die Geschwindigkeiten der fortschreitenden Bewegungen der Moleküle so klein, dass sie durch die Anziehungskräfte, welche je zwei Nachbartheilchen auf einander ausüben, vollständig aufgehoben werden können. Der Schmelzpunkt eines festen Körpers ist demnach jene Temperatur, bei welcher die Geschwindigkeiten der Moleküle schon so gross sind, dass sie gerade erst beim Anlangen an der Grenze der Wirkungssphären vollkommen aufgehoben wären.

Denken wir uns zwei einzelne Moleküle frei neben einander, so könnten sie nur den festen oder gasförmigen Zustand repräsentiren, je nachdem die Geschwindigkeiten, mit denen sie sich gegen einander bewegen, unter oder über der dem Schmelzpunkte entsprechenden Grenze gelegen sind. Die von Cl. als Ursache der Verdampfung von Flüssigkeiten angenommene günstige Combination von fortschreitenden, drehenden und oscillirenden Bewegungen der Moleküle wäre wohl bei jenen festen Körpern vorauszusetzen, bei welchen ein unmittelbarer Uebergang aus dem festen in den gas-

förmigen Zustand, ohne Dazwischentreten eines durch eine allgemeine Temperaturerhöhung bewirkten Schmelzens stattfindet.

Auch der Wärmeverbrauch beim Schmelzen eines festen Körpers wird auf eine wesentlich andere Weise zu Stande kommen, als der beim Verdampfen; es ist nicht unwahrscheinlich, dass im Innern einer Flüssigkeit, bei den grösseren Geschwindigkeiten und den fortwährenden Veränderungen in den gegenseitigen Stellungen der Moleküle, auch die Drehungen und inneren Schwingungen derselben stärkere werden; und es ist leicht begreiflich, wenn das Verhältniss der lebendigen Kräfte der Bewegungen der Bestandtheile zu den lebendigen Kräften der fortschreitenden Bewegungen der Moleküle in den Flüssigkeiten einen grösseren Zahlenwerth hat als in den festen Körpern. Dies ist wieder in Uebereinstimmung mit der Meinung von Clausius, dass die Moleküle eines festen Körpers in drehenden Schwingungen, die Moleküle einer Flüssigkeit dagegen in vollkommenen Rotationen um irgend welche Axen begriffen seien. Die Wärme also, welche ein Körper beim Schmelzen verbraucht, wird zu der beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand stattfindenden discontinuirlichen Erhöhung der lebendigen Kraft der drehenden und inneren Bewegungen der Moleküle verwendet. (Sitzungsber. d. Wien. Acad. **65.** 377.)

Technische Notizen.

Reinigung des Glycerins der Gasuhren, von Hassé. Das als Füllungsmaterial der Gasuhren benutzte Glycerin nimmt allmälig so viel Ammoniak, Theer, Säuren, Wasser etc. auf, dass es auf das Metall schädlich einwirkt und vor dem Einfrieren nicht mehr schützt. Vf. lässt deshalb alljährlich die Gasuhren umfüllen und reinigt das Glycerin auf folgende Weise: Ein kleiner eingemauerter, etwa 3 Ctr. Glycerin haltender cylindrischer Kessel wird mit dem ungereinigten Glycerin etwa zu $^5/_6$ gefüllt, dasselbe langsam angewärmt und einige Stunden auf 50—60° C. gehalten, dann aber stärker erhitzt bis auf 120—130° C. und in diesem Hitzegrade so lange gehalten, bis die mittels eines kleinen, auf dem Kessel angebrachten Hähnchens ausströmenden Dämpfe weder Ammoniak noch Säure mehr nachweisen; rothes und blaues Lackmuspapier genügen zur Probe. Nunmehr wird die Temperatur wieder langsam erniedrigt und die Flüssigkeit durch ein am Boden des Kessels angebrachtes Ablassrohr abgelassen. Die Procedur dauert gewöhnlich 12—16 Stunden. Die durch die Erhitzung sich bildenden Dämpfe werden durch ein auf dem Kessel angebrachtes Rohr in den Schornstein geleitet. Zur Reinigung des Glycerins von den schmierigen Bestandtheilen dienen mit Thierkohle gefüllte cylindrische Filtrirapparate aus Zinkblech. Am Boden derselben ist ein auf einem kleinen Holzrähmchen befestigtes Drahtsieb, wie es in Zucker- oder Papierfabriken verwendet wird, eingelegt, auf welches die Thierkohle etwa 50—70 Mmtr. hoch aufgebracht wird. Das Korn dieser Kohle muss ausprobirt werden, denn es darf weder zu fein, noch zu grob sein, damit das Glycerin weder zu geschwind, noch zu langsam durchtropft. Die Filtrircylinder hängen in Böcken, die aus schwachen Hölzern hergestellt sind; unter den Filtern befinden sich Porcellanschalen mit Untersätzen aus Zinkblech, so dass bei Ueberfüllung der Schalen das Glycerin in die Untersätze und aus diesen wieder mittels Rinne in einen zur Aufnahme der Flüssigkeit vorhandenen Kübel läuft. Die Thierkohle muss lose und etwas angefeuchtet in den Filter eingebracht werden, und lässt man sodann zunächst so lange heisses Wasser durchgehen, bis dieses von den feineren Kohlenbestandtheilen nicht mehr gefärbt wird, dann erst wird vorsichtig das ungereinigte, auf etwa 22—24° B. verdünnte Glycerin aufgegossen. — Will man das Glycerin ganz weiss haben, so lässt man es zweimal, doch stets durch frische Filter gehen. Sodann verdünnt man das Glycerin mit womöglich destillirtem Wasser bis auf den gewünschten Grad, in Dresden auf 18° B. Wenn die Kohle im Filter nicht mehr genügend wirkt, so muss sie herausgenommen und in heissem Wasser gut ausgewaschen werden; wenn sie jedoch nach längerem Gebrauche unwirksam wird, so kann man sie wiederbeleben, indem man sie in nicht dicht verschlossenen eisernen Töpfen schwach glüht. Das ganze Verfahren der Filtration ist so einfach, dass ein Arbeiter in 2 Stunden 3 bis 4 Centner reinigen kann. Die Gesammtkosten pro Ctr. gereinigten Glycerins stellten sich auf etwa 12 Sgr. (N. Jahrb. Pharm. **38.** 111.)

Bereitung der Fussbodenwichse, von Nessler. Man verwendet 50 Grm. gereinigte Potasche, 2 Deciliter Wasser und 250 Grm. Wachs. Diese drei Stoffe bringt man in einem Gefässe zum Sieden, wobei fortwährend gut umgerührt werden muss. Es bildet sich eine dickflüssige Masse, welche so lange gekocht wird, bis sie ganz gleichförmig ist, und bis, auch wenn man das Gefäss vom Feuer nimmt, sich keine wässrige Flüssigkeit mehr unter der Masse abscheidet. Eine oder zwei Minuten langes Sieden genügt meistens. Dann ist das Gefäss vom Feuer zu nehmen und die dickflüssige Masse sehr vorsichtig mit kochendem Wasser zu verdünnen. Zuerst setzt man je nur wenige Tropfen, später mehr kochendes Wasser zu, und rührt jeweil so lange, bis kein Wasser in der fett scheinenden Masse mehr zu bemerken ist. Die Masse wird zuerst dicker und nimmt das Ansehen einer geronnenen Wichse an. Das Gefäss wird dann wieder auf das Feuer gestellt; die

Wichse wird fleissig gerührt, darf aber jetzt, nachdem einmal eine erhebliche Menge Wasser zugesetzt ist, nicht mehr zum Sieden erhitzt werden, weil sonst das Myricin sich abscheidet. Nach und nach werden auf obige Mengen Wachs 4—$4^1/_2$ Lit. heisses Wasser zugesetzt. Die Farbstoffe, welche man der Bodenwichse zusetzt, sind je nach dem gewünschten Farbentone verschieden. Gelb wird durch Goldocker und durch Orlean, Braun durch Umbra, Roth durch Englischroth erzielt. Ocker, Umbra und Englischroth müssen sehr feine Pulver sein; sie werden mit Wasser angerührt und der Wichse zugesetzt. Orlean riecht zuweilen schlecht; in diesem Falle wird er mit Wasser längere Zeit gekocht und dann der Wichse zugesetzt. Eine schöne gelbe Farbe erhält man für obige Mischung durch 120 Grm. Goldocker und 30 Grm. Orlean. Der Zusatz von Leim ist nicht nöthig; doch ist er gut. Für obige Mischung weicht man 15 Grm. Leim in Wasser ein, löst ihn dann durch Erwärmen und setzt ihn unter Umrühren der Wichse zu. (Pol. Journ. **205.** 391.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 2. 8. Januar 1873.

Chemisches Central-Blatt.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^{1}/_{3}$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Moutier, Ueber den *thermischen Effect der Magnetisirung.* (L'Institut **40**. 391.)

Edm. Becquerel, Analyse des *von den phosphorescirenden Uranverbindungen ausgestrahlten Lichtes.* (C. r. **75**. 296.)

D. Mendelejeff, **M. Kirpitschoff** und **G. A. Schmidt**, Ausführliche Beschreibung und Theorie der von Jagno (C.-Bl. 1872. 401) erfundenen *Wasserluftpumpe*, *Pulsirpumpe (Pompe syrène)* genannt. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 63.)

Charles R. C. Tichborne schlägt zum *Filtriren mit erhöhtem Drucke* die Anwendung von Pergamentpapier vor. Ein Uebelstand hierbei ist, dass sich das Papier nicht so dicht an die Trichterwandungen anlegt, um den Durchgang von Luft zu verhindern, doch lässt sich dieser dadurch vermeiden, dass man in den Trichter zunächst ein gewöhnliches Filter legt, welches etwas grösser ist als das Pergamentpapierfilter. Den Zweck kann man auch dadurch erreichen, dass man ein Papier anwendet, welches nur auf der einen Seite in Pergamentpapier umgewandelt ist. Zur Bereitung desselben verfährt man folgendermaassen: 2 Thle. reine Schwefelsäure und 1 Thl. destillirtes Wasser werden in einer Schale gut gemischt. Wenn möglich, wird die Mischung eiskalt gehalten und keinesfalls darf sie noch warm verwandt werden. Stücke schwedischen Filtrirpapieres werden nun sorgfältig der Einwirkung des Gemisches auf der einen Seite ausgesetzt, so dass jedes Theilchen in Berührung mit der Schwefelsäure gelangt. Ausserdem ist auf rasches und vollständiges Auswaschen grosse Sorgfalt zu verwenden. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 298.)

J. Lawrence Smith, Eine Vorrichtung, um in den *Wasserbädern eines Laboratoriums stets einen gleichen Wasserstand* zu erhalten. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 305.)

A. C. Oudemans *Trockenschrank mit Glimmer-Wänden.* Vf. empfiehlt Trockenschränke, bei denen die Seitenwände und die Decke aus eingesetzten Glimmerplatten bestehen, wodurch man die Annehmlichkeit erzielt, in den Schrank hineinsehen zu können, ohne ihn zu öffnen. Die Glimmerplatten, welche nur etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Mmtr. dick zu sein brauchen, sind in vorzüglicher Güte und in allen Dimensionen zu beziehen aus der Fabrik von Max Raphael in Breslau. Die Platten für einen Trockenschrank von gewöhnlicher Grösse mögen etwa 2—3 Thlr. kosten. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 289.)

3. Anorganische Chemie.

A. P. S. Stuart, Zur *Bereitung der Flusssäure.* Ein Hauptübelstand bei der Darstellung von Flussäure ist, dass bei der Behandlung von Flussspath mit Schwefelsäure eine überaus harte Verbindung entsteht, so dass der in der Platinretorte hinterbleibende Rückstand nur schwer zu entfernen ist. Nach dem Vf. vermeidet man diese Unannehmlichkeit dadurch, dass man statt Flussspath ein Gemisch von gleichen Theilen Flussspath u. Gyps

anwendet. Der nach Einwirkung der Schwefelsäure hinterbleibende Rückstand lässt sich dann durch Wasser leicht entfernen. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11.** 307.)

J. Gottlieb, Ueber *Kieselsäurehydrate*. (Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **6.** 185.)

Joh. Stingl, Ueber das *Weichmachen des Wassers mittels Kalkwasser*. Seinen früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand (C.-Bl. 1872. 9) fügt Vf. neue Bemerkungen hinzu, welche sich namentlich darauf beziehen, genau die Kalkmenge zu bestimmen, welche für ein bestimmtes Wasser nöthig ist, dasselbe weich zu machen. (Pol. J. **206.** 304.)

E. Reichardt, Ueber *neutralen phosphorsauren Kalk*, Darstellung und Löslichkeit desselben. Setzt man zu einer sehr stark verdünnten Lösung Chlorcalcium nur wenig phosphors. Natron, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher sich beim Umrühren wieder löst, wahrscheinlich in Folge des Gehaltes des Wassers an Kohlensäure. Ein stärkerer Zusatz von phosphors. Natron giebt jedoch entsprechend auch phosphors. Kalk, und leitet man nun sofort Kohlensäure ein unter Umrühren der Flüssigkeit, so löst sich der entstandene Niederschlag alsbald wieder auf. Erneuter Zusatz von phosphors. Natron bewirkt wieder Niederschlag, weiteres Einleiten von Kohlensäure wieder Lösung, so dass man die lösende Wirkung der Kohlensäure wieder anschaulich vorführen kann. Dieser Versuch eignet sich als *Vorlesungsversuch*. Nach einigem Wiederholen der Operation beginnt jedoch eine bleibende Krystallisation, d. h. es entstehen immer rascher nach einander glänzende flitternde Krystalle, welche man leicht sammeln, mit Wasser waschen und trocknen kann. Unter dem Mikroskope zeigen sich wohl ausgebildete, schiefe rhombische Tafeln oder Bruchstücke derselben. Die Zusammensetzung ist $2CaO, HO, PO_5 + 4HO$, ein Salz, welches Boedeker schon früher erhalten hat aus sehr schwach mit Säure versetzter Mischung von Chlorcalcium und phosphors. Natron. Um das Verhalten gegen Wasser kennen zu lernen, wurde ein Theil mit kohlensäurefreiem, durch längeres Kochen und Erkalten in geschlossenem Gefässe erhaltenem Wasser 24 Stunden unter öfterem Bewegen in Berührung gelassen und sodann die Lösung untersucht. In derselben fand sich ein Salz von der Zusammensetzung $4CaO, 3PO_5$, ein ebenfalls längst bekanntes Salz, jedoch namentlich in abgeschiedener fester Form. Interessant ist es, dass bei dem Lösen in Wasser zwar eine phosphorsäurereichere Kalkverbindung in die Flüssigkeit übergegangen ist, jedoch nicht die Verbindung $CaO, 2HO, PO_5$. Der bei der obigen Behandlung mit kohlensäurefreiem Wasser hinterbliebene Theil des Kalksalzes $2CaO, HO, PO_5 + 4HO$ erwies sich als ein basisches Salz, für welches gut die Formel $3CaO,PO_5 + 2CaO,HO,PO_5 + 3HO$ passte. (Zeits. f. anal. Chem. **11.** 275.)

E. Fleischer, Ueber das Verhalten der *kohlensauren Magnesia zu Gyps* bei Gegenwart von Kochsalzlösung. Unter den Carbonaten der alkalischen Erden ist die kohlensaure Magnesia die löslichste. Daher kommt es, dass man mittels derselben nicht blos alle Metalloxyde aus ihren sauren Lösungen durch anhaltendes Kochen ausfällen, sondern sogar aus den Chloriden, Nitraten oder essigsauren Verbindungen der alkalischen Erden (Magnesia natürlich ausgenommen), letztere als Carbonate, so gut wie vollständig abscheiden kann. Kocht man z. B. eine Lösung von Chlorbarium oder Chlorcalcium auch nur 5 Min. mit einem Ueberschusse von Magnesia alba (nicht Magnesit) und filtrirt, so erhält man im Filtrate durch Zusatz von etwas Schwefelsäure, beziehungsweise oxals. Ammon, entweder keine oder nur sehr unbedeutende Reactionen auf Baryt oder Kalk. Wenn man daher den kohlens. Baryt oder Kalk in der analytischen Chemie vielfach zur Abscheidung von Metalloxyden, namentlich der Sesquioxyde, anwendet, so besitzen wir in der kohlens. Magnesia ein Mittel, auch die alkalischen Erden auszufällen, was unter Umständen namentlich in technischen Fällen von Vortheil sein kann. Eigenthümlich ist das Verhalten der kohlens. Magnesia zu Gyps. Beide Körper sind schwer löslich, obwohl der Gyps minder als das Magnesiacarbonat. Da jedoch der kohlens. Kalk unlöslicher als jenes ist, so tritt in der That durch Kochen von Gyps mit kohlensaurer Magnesia in viel Wasser eine Zersetzung ein. Dieselbe erreicht indess bald eine Grenze, welche um so näher rückt, je weniger Wasser man anwandte und je concentrirter in Folge dessen die Magnesiasulphat-Lösung werden konnte, weil kohlens. Kalk einerseits das Magnesiasulphat im Sieden etwas zersetzt, Gyps aber andererseits darin schwerer löslich ist als in reinem Wasser. Filtrirt man daher eine heisse Gypslösung über viel kohlens. Magnesia, so ist man allerdings in der Lage, ein fast gypsfreies Filtrat von Magnesiasulphat zu erhalten. Dieser Process, welcher ein sehr gewöhnlicher im Haushalte der Natur zu sein scheint, verliert in technischer Beziehung jede Bedeutung, weil einerseits die resultirende Magnesialösung eine sehr verdünnte wird, andererseits aber die künstliche kohlens. Magnesia durch ihre bedeutende Voluminosität bei geringem Gewichte für solche Zwecke sehr ungenügend wäre. Günstiger gestaltet sich die Zersetzung bei Gegenwart von Kochsalz; weil hierin einerseits der Gyps beträchtlich löslicher, das gebildete Magnesiasulphat aber im Kochen mit Chlornatrium in Chlormagnesium und schwefels. Natron ganz oder theilweise umgesetzt wird. Einige Versuche, die Vf. mittheilt, ergaben, dass je nach den relativen Mengenverhältnissen der angewandten Substanzen und in der Wärme 30 p. c. Gyps, in der Kälte 8,4 p. c. in kohlensauren Kalk umgewandelt

worden waren. Diese Zersetzung wird durch grössere Mengen schwefelsauren Natrons verlangsamt. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 6. 273.)

O. Krause, Ueber *Magnesiumoxychlorid*. Vf. hat etwas abweichend von Bender (C.-Bl. 1871. 673*) frisch geglühte Magnesia auf Chlormagnesiumlösung einwirken lassen und dadurch ein Salz erhalten, welches, bei 110° getrocknet, die Formel $MgCl_2 + 10MgO + 14H_2O$ enthält. Er hat bei der Darstellung des Salzes die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure vermieden, was Bender verabsäumt hat. Im letzteren Falle nämlich enthält das Salz immer kohlensaure Magnesia beigemengt. Die hydraulische Masse, welche man durch Herstellung eines Teiges von gebrannter Magnesia mit Chlormagnesiumlösung erhält, besteht daher aus einem Gemische von basisch-kohlensaurer Magnesia und dem Salze mit 18 Mol. Wasser. (Ann. Chem. Pharm. 165. 44.)

Mohr, Ueber die Natur der *chromsauren Alkalien*. Vf. hat schon früher das doppeltchromsaure Kali für ein neutrales Salz erklärt, weil es Jodkalium nicht zersetzt, während die kleinste Spur freier Chromsäure dies sehr auffallend thut. Vermischt man eine Lösung von doppeltchroms. Kali mit Jodkalium und Stärkelösung, so entsteht keine Spur einer blauen Färbung, aber auch dann nicht, wenn man Kohlensäure hinzuleitet. Setzt man jetzt Essigsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit Anfangs nicht, allmälig aber nimmt sie eine dunklere Farbe an, die ein schmutziges Gemenge ist aus dem Blau der Jodstärke und dem Gelb des chroms. Kalis. Dass das einfach chroms. Kali alkalisch reagirt, ist schon bei Gmelin angegeben. Emil Fleischer hat nun das einfach chroms. Kali als messende Flüssigkeit bei Bestimmung der Schwefels. verworfen, weil es Kohlensäure anzieht. Diese Beobachtung ist ganz richtig und veranlasste den Vf. mit Bezug auf seine oben ausgesprochene Ansicht die Sache näher zu untersuchen. Leitet man in eine Auflösung von einfach chroms. Kali Kohlensäure, so wird diese beim Umschütteln stark absorbirt und die Flüssigkeit nimmt die rothe Farbe des doppelt chroms. Kalis an. 1 Grm. einfach chroms. Kali in 50 C.-C. Wasser gelöst und mit Kohlensäure gesättigt, wurde mit Chlorcalcium u. Ammoniak erhitzt und dadurch ein Niederschlag erhalten, welcher 0,183 Grm. Kohlensäure enthielt. Diese Menge von Kohlensäure und die rothe Färbung der Lösung beweist, dass das einfach chroms. Kali durch Kohlensäure theilweise zersetzt wurde, indem sich doppelt chroms. und doppelt kohlens. Kali bildete. Weiter aber geht die Zersetzung nicht, wie der obige Versuch beweist, dass Kohlensäure in einem Gemenge von doppelt chroms. Kali, Jodkalium u. Stärke keine blaue Färbung erzeugt. Um die basische Beschaffenheit des einfach chroms. Kalis zu bestätigen, wurden 2 Grm. einfach chroms. Kali und 2 Grm. Salmiak mit Wasser der Destillation ausgesetzt. Das erste Destillat erforderte 8,4 C.-C. Normal-Salzsäure zur Sättigung. Es waren also $8{,}4 \times 0{,}017 = 0{,}1428$ Grm. Ammoniak übergegangen. Der Rest im Kölbchen hatte die rothe Farbe des doppelt chromsauren Kalis. Es wurde nun bis zur Trockenheit destillirt, wobei die bereits geröthete Flüssigkeit wieder blau wurde und im Ganzen 11 C.-C. Normal-Salzsäure erforderte = 0,187 Grm. Ammoniak, welche übergegangen waren. Reine Chromsäure treibt Kohlensäure aus. Es folgt also daraus, dass die Chromsäure als solche eine schwache Säure ist, zwar stärker als Kohlensäure, aber bei alledem so schwach, dass ihre einfach sauren Alkalisalze durch Kohlensäure in Dichromate, aber nicht weiter, umgesetzt werden. Es erklärt sich dadurch auch der Umstand, dass doppelt chromsaures Kali wasserleer ist, während doppelt schwefelsaures Kali 1 At. Wasser enthält und einfach chroms. Kali mit einfach schwefels. Kali isomorph ist. Weil eben die Chromsäure eine schwache Säure ist, erscheint das doppelt chroms. Kali erst neutral und bedarf keinen Wassergehalt. Für analytische Operationen ist dies Verhalten zu beachten, weil die einfach chromsauren Alkalien Kohlensäure anziehen, wie phosphors. Natron, Borax, Wasserglas und ähnliche. Auf die Formeln hat diese Betrachtung keinen Einfluss, wie ja auch das doppelt kohlensaure Kali und Natron noch alkalisch reagirt. (Zeitschr. für anal. Chem. 11. 278.)

L. Caro, Ueber das durch Alkohol gefällte *schwefelsaure Eisenoxydul* und über den Wassergehalt des *schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks* und *Eisenoxydulkalis*. Vf. theilt Versuche mit, aus denen sich die Angabe Barckhausen's (C.-Bl. 1872. 51), dass das durch Alkohol gefällte schwefelsaure Eisenoxydul weniger Krystallwasser enthalte als das krystallisirte, als unrichtig erweist. Eine Analyse des so gefällten Salzes ergab genau einen Gehalt von 7 Mol. Wasser. Barckhausen's Behauptung gründet sich auf das Verhalten des betreffenden Salzes beim Titriren mit Chlorkalklösung. Die von ihm ausgeführten Versuche konnten keine genauen Resultate geben, da er das schwefelsaure Eisenoxydul in angesäuerter Lösung zur Titration verwandte. Mohr führt an, dass Eisenoxydul zu Anfang der Titration erst in schwach alkalischer Lösung sich befinden müsse und erst nach Hinzulaufen der ersten chlorhaltigen Flüssigkeit sauer gemacht werden dürfe; überhaupt müsse die Oxydation jedesmal mit Chamäleon zu Ende geführt werden. Vf. prüfte verschiedentlich B's.

---

*Im Register des vorjährigen Centralblattes S. 863 Z. 3 v. o. wolle man statt der Zahlen 207, 63 die Zahlen 20,673 setzen.

Methode, doch erhielt er nie übereinstimmende Resultate. Um daher genaue Resultate zu erhalten, zog er es vor, mit Chamäleonlösung zu titriren und gelangte zu Zahlen, welche seine obigen Angaben bestätigen. — Ferner widerlegt Vf. die Angaben von Rheineck (C.-Bl. 1871. 778), dass die oben genannten beiden Eisendoppelsalze nicht 6, sondern 5 Mol. Wasser enthalten, indem er zeigt, dass der Wassergehalt beider Salze in der That 6 Mol. beträgt. Man vergleiche hierüber die Mittheilung von E. Fleischer (C.-Bl. 1872. 499), welche Caro's Resultate bestätigen. W. Heintz bemerkt, dass ihm Caro's Abhandlung schon vor der Publication der Fleischer'schen Mittheilung übergeben worden sei. (Ann. Chem. Pharm. **165.** 29.)

J. M. Merrik hat verschiedene *Nickelsalze* durch den elektrischen Strom zersetzt und gefunden, dass nur wenige (schwefels. Nickeloxydammoniak, Ammoniumnickelchlorid, salpeters. Nickeloxydammoniak) nahezu die theoretische Menge von Metall geben, während die übrigen mehr oder weniger weit davon entfernt bleiben. (Chem. News **26.** 209.)

J. Lawrence-Smith empfiehlt zur *Bereitung von Platinmohr* Kaliumplatinchlorid anzuwenden, dasselbe im Wasserstoffstrome zu reduciren und schliesslich das Chlorkalium durch Auswaschen zu entfernen. (Chem. News **26.** 208.)

G. Leuchs, Ueber Darstellung und Eigenschaften des *Goldchlorürs*. Nach Berzelius (Lehrbuch der Chemie) soll man, um Goldchlorür darzustellen, das Chlorid in einer offenen Porcellanschale auf 180—200° erhitzen; nach neueren Werken (Otto, Muspratt u. a.) dagegen auf 150°. Vf. hat folgende Beobachtungen gemacht. Erhitzt man Goldchlorid unter Umrühren in einer offenen Porcellanschale auf 150°, so geht wenig Chlor fort und man erhält nach mehrtägigem Erhitzen einen schmutzig grünlichen Körper. Ein hellgelblicher Körper ist nicht zu erhalten und die Chlorentwicklung geht ununterbrochen fort, obgleich das Aufhören derselben nach den Lehrbüchern das Ende der Ueberführung in Chlorür anzeigen soll. Unter diesen Umständen hört die Chlorentbindung erst auf, nachdem alles Chlorür in metallisches Gold zersetzt ist. Giebt man dagegen dem Sandbade eine Temperatur von 180—200° und sorgt dafür, dass durch Umwenden und Reiben mit dem Pistill stets neue Mengen Chlorid an die Wandungen der Schale kommen und Klümpchen zertheilt werden, so ist die Entbindung von Chlor eine sehr rasche, das flüssig gewordene rothe Chlorid wird zunächst braunroth, dann schmutzigbraun, gelbbraun und trocken, nach weiterem Erhitzen grünlich und schliesslich rein gelb. Die Arbeit ist auf diese Weise in wenig Stunden vollendet und kann die Temperatur des Sandbades im Anfange auf 230—300° gesteigert werden, wenn nur für gehörige Vertheilung Sorge getragen wird. Sowie die Masse grünlich wird, lässt man die Temperatur auf 230, dann auf 200 und 180° sinken. Die Chlorentwicklung hört auch hierbei nicht auf und das Ende des Processes ist nur an den Farbenübergängen zu erkennen. Sobald das heisse Pulver rein sattgelb geworden, nimmt man es vom Feuer, reibt mit dem Pistill so lange, bis der Chlorgeruch verschwindet u. schliesst es sofort in ein Glas. Nach dem Abkühlen ist das Product rein gelblichweiss. Die je nach der Darstellung verschieden gefärbten Producte können entweder verschieden gefärbte Modificationen ein und desselben Körpers sein oder wahrscheinlicher fremde Verbindungen enthalten. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Verbindung analysirt. Vf. benutzte dazu das Verhalten derselben zu Wasser. Dasselbe zersetzt es nach und nach in Gold und Goldchlorid ($3\,AuCl = 2\,Au + AuCl_3$) und zwar desto rascher, je wärmer es ist. Wendet man dagegen Wasser von 2° an, so kann dasselbe über dem Chlorür mehrere Minuten stehen, ohne dass Chlorid in Lösung geht, vorausgesetzt, dass es nicht an und für sich chloridhaltig ist. Bei 170—200° dargestelltes Chlorür lässt, wenn es rein gelblichweiss ist, kein Chlorid in Lösung gehen, ist es dagegen noch grünlich, so färbt sich das Wasser sofort gelb; dasselbe findet statt bei dem schmutziggrünlichen, bei 150° erhaltenen Producte. Die grünliche Farbe ist daher durch einen Gehalt von Chlorid bedingt. Das in Lösung gegangene Chlorid kann nach Abscheidung des Goldes durch Zink maassanalytisch bestimmt, auf gleiche Weise der Chlorgehalt des rückständigen Chlorürs ermittelt, jenes auf Chlorid, dieses auf Chlorür berechnet und der etwaige Goldgehalt durch Differenz bestimmt werden. Auf diese Weise ermittelt man die Zusammensetzung eines bei 150° erhaltenen Productes „a“ und zweier bei 200—300° dargestellten Chlorüre „b“, von grünlicher, „c“ von rein hellgelblicher Farbe, ferner eines überhitzten Productes „d“:

a	b	c		d
94,00 p. c.	96,88	99,76	Goldchlorür	51,50
4,07	2,10	—	Goldchlorid	—
1,93	1,02	0,24	Gold	48,50
100,00	100,00	100,00		100,00

Die auffallende Erscheinung, dass bei 150° stets chloridhaltiges Product oder, wenn lange genug erhitzt wurde, stets metallisches Gold erhalten wird, erklärt sich durch die lange fortdauernde Einwirkung des Feuchtigkeitsgehaltes der Atmosphäre. Selbst bei Anwendung von 200° ist der nachtheilige Einfluss feuchter Witterung bemerkbar, ungleich mehr

aber bei niedriger Temperatur von 160°, bei welcher die Einwirkung der Atmosphäre ungleich länger andauert. Die Feuchtigkeit der Atmosphäre wird vom hygroskopischen Chlorid absorbirt, zersetzt das gebildete Chlorür in metallisches Gold und Chlorid, ersteres wird von Neuem zersetzt, daher die andauernd grünliche Färbung und die fortwährende Chlorentwicklung, daher die schliesslich vollständige Goldreduction. (Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **6.** 156.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

W. Heintz, Ueber *Wasserstoffverschiebung am Kohlenstoffskelette organischer Verbindungen.* Theoretische Betrachtung über die von Linnemann entdeckte Umwandlung des normalen Propylalkohols in Isopropylalkohol (C.-Bl. 1872. 93.) (Ann. Chem. Pharm. **165.** 33.)

T. E. Thorpe und **John Young,** Ueber die vereinigte Wirkung von *Hitze und Druck auf die Paraffine.* (Ann. Chem. Pharm. **165.** 1; C.-Bl. 1872. 595.)

J. Wislicenus und **Fr. Urech,** *Synthetische Untersuchungen über die Säuren der Reihe* $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$. Wislicenus hat früher die Mittheilung gemacht, dass bei Zersetzung der rohen Cyanbuttersäure mittels Kalilauge unter Ammoniakentwickelung das Kaliumsalz einer Säure entsteht, welches ein unlösliches Bleisalz liefert. Durch Zersetzen des letzteren mit Schwefelwasserstoff wurde ein stark saurer Syrup erhalten, welcher zum Theil krystallisirte. Die krystallinische Säure wurde damals für Brenzweinsäure gehalten und aus der nicht krystallisirenden syrupförmigen Säure wurde ein dem brenzweins. Blei gleich zusammengesetztes Salz erhalten und diese letztere daher als Aethymalonsäure angesprochen. Eine nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass auch die krystallisirbare Säure vorwiegend aus Aethymalonsäure besteht, indem sie bei trockner Destillation neben Kohlensäure Buttersäure liefert. Aus dem nicht krystallisirenden Syrup können durch monatelanges Stehen weitere Krystallisationen derselben Art erhalten werden. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen *Aethymalonsäure* liegt bei 111—112°, stimmt also fast genau mit dem der Brenzweinsäure (112°) überein. Sie ist wie letztere in Wasser ziemlich leicht löslich und ähnelt ihr auch im Habitus ihrer Krystalle. Einen wesentlichen Unterschied beider bildet ihr Verhalten bei höherer Temperatur. Während die Brenzweinsäure in Wasser und ihr bei 230° siedendes, mit Wasser wieder in krystallinische Brenzweinsäure übergehendes Anhydrid zerfällt, zersetzt sich die Aethylmalonsäure in Buttersäure und Kohlensäureanhydrid, nach:

$$\text{Brenzweinsäure}\quad \begin{array}{l} CH_3.CH.CO.OH \\ \quad | \\ CH_2.CO.OH \end{array} = H_2O + \left.\begin{array}{l} CH_3.CH.CO \\ \quad | \\ CH_2.CO \end{array}\right\rangle O.$$

$$\text{Aethylmalonsäure}\quad \begin{array}{l} CH_3.CH_2.CH.CO.OH \\ \qquad\quad | \\ \qquad CO.OH \end{array} = CH_3.CH_2.CH_2.CO.OH + CO_2.$$

ganz entsprechend der Umwandlung der Malonsäure in Essigsäure, der Isobernsteinsäure oder Methymalons. in Propionsäure. Dargestellt wurden das Zink-, Kupfer- und Bleisalz. Die geringere Löslichkeit des Zinksalzes im Vergleiche mit dem der Brenzweinsäure, die grössere Krystallisirbarkeit der Alkalisalze und die Zerfällbarkeit derselben durch Eisenchloridlösung bilden weitere Unterschiede beider Säuren. — In einer Nachschrift bemerkt Wislicenus, dass die vorstehende Untersuchung bereits vor dem Erscheinen der Mittheilung von Markownikoff (C.-Bl. 1872. 403) vollendet war. Seine weiteren Beobachtungen über die aus der α-Bromisobutters. entstehende Dimethymalons., welche noch nicht abgeschlossen sind, wird er in Erwartung der von Markownikoff angekündigten Arbeit zurückbehalten. (Ann. Chem. Pharm. **165.** 93.)

H. Habedanck, *Darstellung reiner Oxalsäure.* Rohe Oxalsäure des Handels wird in möglichst wenig absolutem Alkohol heiss gelöst und die unlöslichen Oxalate des Kalkes und des Kalis abfiltrirt. Nach wenigen Stunden ist der grösste Theil der Oxals. auskrystallisirt und man kann die Mutterlauge zum Lösen neuer Mengen des Rohproductes benutzen. Nachdem die gewonnenen Krystalle gut abgetropft sind, löst man sie bei Siedehitze in destillirtem Wasser und befreit sie dadurch von beigemengtem oxals. Aether. Auf diese Weise erhält man die Oxals vollkommen rein. Die alkoholische Mutterlauge kann zur Darstellung von reinem oxalsauren Ammon dienen. Zu diesem Behufe verdünnt man sie mit Wasser oder der Mutterlauge vom Umkrystallisiren der gereinigten Oxals., erhitzt zum Kochen und neutralisirt mit Ammoniak. Dabei bildet sich viel Oxamid und Oxamethan. Durch Ansäuren der Salzlauge mit wenig Oxals., wozu die vorher erwähnte wässrige Mutterlauge der reinen Oxals. dienen kann, und fortgesetztes Kochen werden diese Verbindungen

aber leicht zerstört. Man filtrirt, macht das Filtrat schwach ammoniakalisch und lässt krystallisiren. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man das so gewonnene oxals. Ammon vollkommen weiss und rein. (Ztschr. f. anal. Chem. **11**. 282.)

W. Heintz, Ueber *Didenlactamidsäure* und *Nitrosodidenlactamidsäure*. Den Namen Didenlactamidsäure wählt Vf. der Abkürzung wegen für den durch seine Länge unbequemen Diäthylidenlactamidsäure. Diäthylenlactamids. kann man dann Dilenlactamids. nennen. Wie Vf. in einer früheren Notiz (C.-Bl. 1871. 739) mittheilt, hatte sich die ihm zu Gebote stehende Didenlactamids. gebildet, als zur Darstellung von Alanin aus Versehen das Aldehydammoniak vor Zusatz der Blausäure mit Salzs. versetzt worden war. Diesem Umstande glaubt er es zuschreiben zu müssen, dass neben Alanin Didenlactamidsäure entstanden war. Inzwischen hat er diese Vermuthung durch den Versuch zu bestätigen gesucht, es ist ihm aber nicht gelungen, unter den Producten der Einwirkung jener drei Substanzen auf einander, wenn sie in der angegebenen Reihenfolge gemischt werden, Didenlactamids. aufzufinden. Er hat daher eine lange Reihe in mannigfaltigster Weise angestellter Versuche ausgeführt, um die Entstehung derselben bei jenem Alanindarstellungsversuche zu erklären und damit eine Methode zur Darstellung dieses Körpers zu finden. Aber alle Versuche waren vergeblich. Er beschreibt dieselben ausführlich, und weil es ihm in keinem Falle gelingen wollte, unter Bedingungen, welche Veranlassung zur Bildung von Didenlactamidsäure geben konnten, diese Säure zu erzeugen, zweifelte er an der Richtigkeit seiner Ansicht über die Constitution dieser Säure, welche ihm Veranlassung gegeben hatte, der Säure den Namen Didenlactamidsäure zu ertheilen. Er studirte deshalb das Verhalten der Säure gegen andere Körper und verglich es mit dem der Diglykolamidsäure. Diese Versuche, namentlich das Verhalten der Didenlactamids. zur salpetrigen Säure, welches zur Entstehung der Nitrosodidenlactamids. führte, haben indess die Richtigkeit seiner Ansicht über die Constitution der Substanz dargethan. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 44.)

Max Köttnitz, Ueber einige *Schleimsäurederivate*. Dem über diesen Gegenstand früher (C.-Bl. 1870. 143) gegebenen kurzen Bericht ist auf Grund einer ausführlicheren Abhandlung noch Folgendes hinzuzufügen. Das *schleimsaure Anilin*, $C_6H_{10}O_8(C_6H_5H_2N)_2$, erhält man auch durch Erhitzen von Schleimsäure mit überschüssigem Anilin in einem Kolben mit Rückflusskühler. Es bildet sich daneben *Schleimsäureanilid* nach: $2\,C_6H_{10}O_8 + 4\,C_6H_7N = C_6H_{10}O_8(C_6H_7N)_2 + C_6H_8O_6(C_6H_5HN)_2 + 2\,H_2O$. Die Trennung der beiden Körper erzielt man durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem Wasser, in welchem sich das schleims. Anilin auflöst, während das Schleimsäureanilid unlöslich zurückbleibt. Das erstere bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die sich in siedendem Wasser lösen und bei längerem Erhitzen mit demselben Anilin verlieren. In siedendem Alkohol ist das Salz unlöslich. Längere Zeit mit siedendem Alkohol behandelt verliert es sämmtliches Anilin. Schwefelkohlenstoff wirkt in der Kälte nicht auf dasselbe ein, nimmt aber anhaftendes Anilin auf und bietet dadurch ein bequemes Mittel, das Salz von überschüssigem Anilin zu befreien. Beim Erhitzen mit Alkalien bilden sich schleims. Alkalien und Anilin wird abgeschieden. Beim Erhitzen im Luftbade verliert es Wasser und verwandelt sich in Schleimsäureanilid. Bei der trockenen Destillation zerfällt das schleims. Anilin in Anilin, Wasser, Kohlens. und Phenylpyrrol. Die wässrige Lösung verliert beim längeren Kochen Anilin, wobei sich, wie es scheint, kein saures Salz bildet, sondern die entbundene Schleimsäure frei in der Lösung bleibt. Eine solche längere Zeit gekochte Lösung krystallisirte bei starkem Abkühlen nicht und deshalb nimmt Vf. an, dass die Schleimsäure schon durch blosses Kochen in die von Malaguti beobachtete Modification, in Paraschleimsäure, übergeht. Beim Erhitzen im Luftbade auf 100° verliert das schleims. Anilin zuerst Wasser (bei 115—120° auch Anilin), wobei sich *Schleimsäureanilid*, $(C_6H_5H)_2(C_6H_8O_6)\}N_2$, bildet nach $C_6H_{10}O_8(C_6H_5H_2N)_2 - 2\,H_2O = C_6H_8O_6(C_6H_5HN)_2$. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wie schon erwähnt, bei längerer Einwirkung von überschüssigem Anilin auf Schleimsäure. Am besten erhält man das Anilid aber durch Einwirkung von Anilin auf einen Aether der Schleimsäure, z. B. auf den *Schleimsäureäthyläther*. Derselbe wurde auf folgende Weise dargestellt. Man erhitzte in einem Kolben einen Theil Schleimsäure mit 4 Thln. Schwefels., bis das Gemisch schwarz zu werden anfing. Nach dem Erkalten wurden 4 Thle. absoluter Alkohol zugesetzt und nach 24 Stunden mit gewöhnlichem Alkohol verdünnt, filtrirt und gut ausgewaschen. Der so erhaltene Schleimsäureäthyläther wurde hierauf nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann der Einwirkung von Anilin unterworfen. Es ist darauf zu achten, dass man Anilin im Ueberschusse zusetzt und das Erhitzen so lange fortsetzt, bis die klare Lösung zu einem Brei zu erstarren beginnt. Nachdem die Masse erkaltet, setzt man Alkohol zu, filtrirt und wäscht so lange mit Alkohol aus, bis derselbe ungefärbt abläuft. Zur Entfernung von noch etwa vorhandener unzersetzter Schleims. zieht man das Product wiederholt mit siedendem Wasser aus, bis dasselbe ganz klar vom Filter abläuft und bis sich beim Erkalten nichts mehr daraus abscheidet. Das auf diese Weise dargestellte Schleimsäureanilid ergab bei der Analyse Zahlen für die obige Formel. Es bildet kleine, sehr dünne, schön weisse Blättchen, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Glycerin vollständig unlöslich. Ebenso ist es in verdünnten Mineralsäuren unlöslich. Beim Kochen mit

sehr conc. Kalilauge tritt Zersetzung ein unter Abspaltung von Anilin. In conc. Schwefels. verwandelt es sich zu einer schwarzen Masse. Rauchende Salpeters. löst es mit schön gelber Farbe auf. Durch Wasser wird aus dieser Lösung ein gelber Körper gefällt, der wahrscheinlich ein nitrirtes Anilid ist. — Verschiedene Versuche zur Darstellung des schleims. Anilins waren ohne Erfolg.

Bei der trockenen Destillation giebt das schleims. Anilin nicht, wie C.-Bl. 1870. 143 erwähnt wurde, Carbopyrrolanilid, sondern *Phenylpyrrol*, $(C_4H_4)(C_6H_5)\}N$. Die in der Vorlage und im Retortenhalse angesammelte Masse wird zunächst mit sehr verd. Salzsäure behandelt, um das flüssig bleibende Oel, welches Anilin ist, zu entfernen. Dann bringt man die Substanz auf ein Filter und wäscht so lange mit Wasser aus, bis das abfliessende Waschwasser keine Säurereaction mehr zeigt. Um das Phenylpyrrol ganz rein zu erhalten, muss man oft umkrystallisiren. Im reinen Zustande bildet es schöne weisse, perlmutterglänzende dünne Schuppen, die sich bei längerer Berührung mit der Luft röthlich färben. Es besitzt einen aromatischen, campherartigen Geruch. Schmelzp. 62°. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt aus diesen Lösungen wieder heraus. In kaltem Wasser ist es unlöslich, beim Erwärmen desselben schmilzt es zu einem farblosen durchsichtigen Oele. Mineralsäuren und Alkalien wirken nicht auf dasselbe ein. Das Phenylpyrrol ist dem von Lubavin (C.-Bl. 1870. 23) dargestellten Aethylpyrrol an die Seite zu stellen. Die Art der Entstehungsweise des Phenylpyrrols aus schleims. Anilin kann als Beweis für die Richtigkeit der von Baeyer u. Emmerling (C.-Bl. 1870. 437) aufgestellten Constitutionsformel, nach welcher ein Atom Wasserstoff direct an Stickstoff gebunden ist, angesehen werden. Es muss sich offenbar der Anilinrest C_6H_5N mit dem Kohlenstoffe, C_4H_4 aus der Schleims. zu Phenylpyrrol vereinigt haben. — *Phenylpyrrolquecksilberchlorid*, $2(C_4H_4.C_6H_5\}N)HgCl_2$, erhält man durch Einwirkung der vorigen Verbindung auf Quecksilberchlorid als schöne weisse, in siedendem Alkohol schwer lösliche, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösliche, in siedendem Wasser etwas lösliche, in Benzol ganz unlösliche Substanz

Schleimsaures Toluidin, $C_6H_{10}O_8(C_7H_9N)_2$, bildet sich auf ganz analoge Weise wie das schleims. Anilin. Man suspendirt Schleims. in vielem Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt so lange Toluidin in kleinen Mengen zu, bis die Lösung klar ist. Hierauf filtrirt man durch ein warm gehaltenes Filter und lässt das Ganze einen Tag lang stehen. Das schleims. Toluidin krystallisirt man noch einmal aus Wasser um und wäscht dann mit kaltem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff aus. Oefteres Umkrystallisiren ist hierbei ebenso zu vermeiden wie beim schleims. Anilin, da sich dieses Salz ebenfalls sehr leicht zersetzt. Das schleims. Toluidin bildet gelblich gefärbte Krystalle. Es ist in siedendem Wasser löslich, jedoch schwerer als schleims. Anilin. Eine wässrige Lösung von schleims. Toluidin längere Zeit gekocht verliert Toluidin. In Alkohol und Aether ist es unlöslich, beim Kochen mit diesen Substanzen verliert es Toluidin. Bei längerem Erwärmen im Luftbade verwandelt es sich in Schleimsäuretoluidid. Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt es in Wasser, Kohlens. und in einen weiter unten zu beschreibenden Körper.

Schleimsäuretoluidid, $(C_7H_7H)_2(C_6H_8O_6)\}N_2$, erhält man am besten durch Einwirkung von Toluidin auf Schleimsäureäthyläther. Es bildet schön weisse, dünne Blättchen, ist ebenso unlöslich wie das Schleimsäureanilid, selbst verd. Mineralsäuren wirken nicht auf dasselbe ein. Von conc. Kalilauge wird es zersetzt, indem sich Toluidin ausscheidet. Bei der trockenen Destillation dieser Verbindung erhält man nicht ein Pyrrol, sondern eine Verbindung von der empirischen Formel $C_{18}H_{18}N_2$, welche nur sehr schwer rein darzustellen ist. Dieselbe bildet sehr schöne weisse, perlmutterglänzende Schuppen, die sich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht lösen, besitzt einen starken aromatischen Geruch und ist sehr elektrisch, so dass sie beim Reiben in einem Achatmörser nach allen Richtungen hin zerstäubt. Schmelzp. 86°. Ueber die Constitution dieser Verbindung kann Vf. bis jetzt nichts Bestimmtes sagen. Er hofft jedoch, dass es ihm bei weiterem Studium dieses Körpers, sowie auch des entsprechenden Productes, welches bei der trockenen Destillation des schleims. Anilins entsteht und dem die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ zukommt, gelingen wird später Genaueres hierüber berichten zu können. (Journal f. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 136.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

E. Ostermayer u. **R. Fittig**, Ueber einen *neuen Kohlenwasserstoff* aus dem Steinkohlentheer. Die Vff. theilen Näheres über den Kohlenwasserstoff mit, von welchem Fittig schon auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig berichtet hatte (C.-Bl. 1872. 710). Der Körper ist nicht, wie dort ausgesprochen wurde, Phenylnaphtalin, sondern isomer mit dem Anthracen $C_{14}H_{10}$ und jedenfalls identisch mit dem später von Graebe* unter-

---

* Fittig bemerkt zur Geschichte der Entdeckung dieses Körpers, dass Glaser, von welchem Graebe den Kohlenwasserstoff zur Untersuchung erhalten hat (a. a. O.), bei seinem Vortrage über

suchten Kohlenwasserstoffe (C.-Bl. 1872. 787). Er siedet über 300°; giebt mit Pikrinsäure eine in kleinen rothen Nadeln krystallisirende, aus gleichen Molekülen bestehende Verbindung, und in ätherischer Lösung mit Brom ein Additionsproduct $C_{14}H_{10}Br_2$, und mit einer Mischung von 1 Thle. saurem chroms. Kalium und 1½ Thle. conc. Schwefels., welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, wurde ein in prachtvollen, orangefarbigen, büschelförmig vereinigten zolllangen Nadeln krystallisirendes Chinon von der Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ erhalten, welches also isomer mit dem Anthrachinon ist. Dasselbe schmilzt constant bei 198° und sublimirt unter geringer Zersetzung in sehr schönen orangerothen Blättchen. In conc. Schwefels. löst sich dieser Körper mit dunkelgrüner Farbe. Beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure geht er in eine in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirende Hydroverbindung über, welche aber so unbeständig ist, dass sie schon beim Abfiltriren sich Anfangs röthlich und dann braun färbt. Von Zinkstaub wird das Chinon weit schwieriger als das Anthrachinon reducirt. Der auf diese Weise daraus erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte alle Eigenschaften des ursprünglich angewandten und lieferte bei der Oxydation wieder dasselbe Chinon. Die Analyse desselben ergab 94,05 p.c. Kohlenstoff und 5,75 p.c. Wasserstoff, Zahlen, welche scharf mit der Formel $C_{14}H_{10}$ übereinstimmen. Dieser Versuch, in Verbindung mit der Analyse der Bromverbindung, machte es unzweifelhaft, dass der ursprüngliche Kohlenwasserstoff kein Phenyl-Naphtalin, sondern isomer mit Anthracen ist.

Das neue Chinon unterscheidet sich von dem Anthrachinon aber nicht nur durch seine physikalischen Eigenschaften, sondern noch weit charakteristischer durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel. Das Anthrachinon kann mit dem obigen Oxydationsgemische einen Tag lang gekocht werden, ohne dass man irgend eine Veränderung wahrnimmt. Die isomere Verbindung aber wird davon mit Leichtigkeit weiter oxydirt und verwandelt sich in eine wohlcharakterisirte zweibasische Säure von der Zusammensetzung

$$C_{14}H_{10}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_4.CO.OH \\ | \\ C_6H_4.CO.OH \end{array}$$

welche die Dicarbonsäure des Diphenyls ist und die die Vff. *Diphenylsäure* nennen wollen. Dieselbe krystallisirt bei rascher Abscheidung in glänzenden Blättchen, bei langsamem Erkalten ihrer verdünnten wässrigen oder alkoholischen Lösung in wohlausgebildeten, durchsichtigen, monoklinen Säulen. Sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr wenig, in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht löslich. Ihr Schmelzp. liegt bei 226°, bei sehr vorsichtigem Erhitzen lässt sie sich ohne Zersetzung in langen durchsichtigen Nadeln sublimiren. Um die Constitution dieser Säure festzustellen, wurde dieselbe mit überschüssigem Aetzkalke erhitzt, wobei sich nicht, wie erwähnt wurde, Diphenyl, sondern *Diphenylenketon*, $(C_6H_4)_2CO$, bildete. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt dasselbe das Kaliumsalz der *Diphenylmonocarbonsäure*, $C_6H_5{-}C_6H_4.CO.OK$. Diese ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 102—103°. Die Vff. haben sie bis jetzt nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten können. Auf Veranlassung der Vff. ist Doebner gegenwärtig damit beschäftigt, die beiden Säuren aus Diphenyl darzustellen. Nach diesen Ergebnissen ist der neue Kohlenwasserstoff von dem Anthracen verschieden und ihm kommt wahrscheinlich die von Graebe u. Liebermann angenommene Constitutionsformel (C.-Bl. 1870. 472) zu, welche schon die nahen Beziehungen zum Diphenyl zeigt. Dem gewöhnlichen Anthracen wird wahrscheinlich die von Graebe u. Liebermann (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7. 315) aufgestellte zweite Constitutionsformel zukommen. (Ber. Chem. Ges. 5. 933.)

G. Leuchs, Zufällige Bildung von *rosolsaurem Kalke*. Beim Aufbrechen eines mit Theerpappe überzogenen Daches zeigte sich die unmittelbar darunter befindliche Kalkmörtelschicht an solchen Stellen tief roth gefärbt, wo wenig atmosphärische Feuchtigkeit zutreten konnte. Der färbende Theil war in Wasser und Weingeist mit tief rother Farbe löslich und aus der wässrigen Lösung durch Salzs. mit gelbrother Farbe fällbar; der durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzs. erhaltene reinere Farbstoff zeigte sich unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzin, löslich in Aethyl- und Methyl-Weingeist, in Nitrobenzol, in mit Alkalien und kalischen Erden versetztem Wasser, in letzterem mit tiefrother Farbe, bildete mit Salpeters. eine gelbe, Pikrinsäure enthaltende Masse und zeigte auch die übrigen für die Rosols. Runge's charakteristischen Reactionen. Es war daher aus den Bestandtheilen des Theers Rosols. in den Kalkmörtel übergegangen. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] 6. 159.)

Fr. Urech, Ueber *Lacturaminsäure* und *Lactylharnstoff*. Reines Alanin, welches nach der Methode von Strecker aus Aldehydammoniak dargestellt worden war, wurde in das neutrale Sulphat verwandelt und dieses in wässriger Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Kaliumcyanat erwärmt. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit viel Alkohol versetzt, vom Kaliumsulphat abfiltrirt und verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden

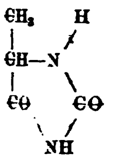
---

den genannten Körper in der chem. Section der Naturforschervers. zugegen war, ohne damals schon von der Existenz des Kohlenwasserstoffes Kenntniss zu haben.

durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt und der Analyse unterworfen. Sie erwiesen sich als Lacturaminsäure und nach der Gleichung

$$\left(\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{CH.NH_2} \\ | \\ \mathrm{C\Theta.\Theta H} \end{array}\right) 2\,\mathrm{H_2S\Theta_4} + 2\,\mathrm{KNC\Theta} = \mathrm{K_2S\Theta_4} + 2\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{CH{-}N}<^{\mathrm{H}}_{\mathrm{C\Theta}} \\ | \qquad\quad | \\ \mathrm{C\Theta.\Theta H} \quad \mathrm{NH_2} \end{array}$$

entsanden, diese Säure bildet weisse krystallinische Massen von undeutlichen Formen, löst sich nicht gerade leicht in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether. Bei 155° schmilzt sie unter Zersetzung. Dargestellt wurden das Kupfersalz, Bleisalz und Silbersalz. Beim Erhitzen der Lacturaminsäure mit Salzsäure entsteht salzs. Alânin, Kohlensäure und Chlorammonium. Wird sie für sich erhitzt, so zersetzt sie sich unter Abspaltung von Wasser, ganz wie die Acetonyluramins., indem sie in das betreffende Hydantoin, *Lactylharnstoff* übergeht. Dieser erscheint nach völliger Reinigung in blumenkohlartigen Warzen und Krusten, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich reichlich, in Aether nicht lösen und bei 125° schmelzen. Der Geschmack ist bitterlich, gegen Lackmus verhält sich die Lösung indifferent. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 99.)



H. Heintz, *Hydantoinsäure* durch Einwirkung von nascenter Cyansäure auf Glykokoll (vgl. Heintz C.-Bl. 1865. 449). Dass auch die Hydantoinsäure durch Einwirkung von Glykokollsulphat auf Kaliumcyanat entsteht, liess sich leicht durch einen vor der eben mitgetheilten Arbeit angestellten Versuch beweisen. Vf. behandelte aus etwa 2 Grm. Glykokoll dargestelltes reines Sulphat mit einem geringen Ueberschusse von Kaliumcyanat in erwärmter Lösung, fügte sodann etwa die Hälfte des Volums Alkohol hinzu, filtrirte von dem abgeschiedenen Kaliumsulphat ab und dampfte die Flüssigkeit zur Trockne ein. Der fast amorphe Rückstand wurde noch einige Male in fünfzigprocentigem Weingeiste gelöst und das Filtrat verdampft. Die Säure nahm alsdann undeutlich krystallinische Structur an. Sie wurde in überschüssigem Barytwasser gelöst, der Barytüberschuss mit Kohlensäure entfernt und das etwas conc. Filtrat mit Alkohol gefällt. Das syrupartig ausfallende Barytsalz wurde noch zweimal aus der wässrigen Lösung durch Alkohol abgeschieden. bei 100° getrocknet und der feste Rückstand durch Glühen und Abrauchen von Schwefelsäure über der Asche in Bariumsulphat umgewandelt. Die Bildung der Hydantoinsäure aus Glykokoll geht also auch nach der Gleichung:

$$\left(\begin{array}{l} \mathrm{CH_2.NH_2} \\ | \\ \mathrm{C\Theta.\Theta H} \end{array}\right)_2 \mathrm{H_2S\Theta_4} + 2\,\mathrm{KNC\Theta} = \mathrm{K_2S\Theta_4} + 2\begin{array}{l} \mathrm{CH_2{-}N}<^{\mathrm{H}}_{\mathrm{C\Theta}} \\ | \qquad\quad | \\ \mathrm{C\Theta.\Theta H} \quad \mathrm{NH_2} \end{array}$$

vor sich. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 103.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

vom Rath, Ueber das *Krystallsystem des Leucits.* (Berl. Acad.-Ber. 1872. 623.)

C. Bischof, Versuch einer Zusammenstellung der deutschen und der bekanntesten fremden *Thone* nach den Formationen, besonders der tertiären wie auch der älteren, in denen sie vorkommen. (Pol. J. **206**. 295.)

Edw. Nicholson, Ueber die *Erdsalze von Bellary* (Ostindien). Der Erdboden in dem genannten Territorium liefert Kochsalz, Salpeter und Soda. Vf. untersuchte eine Probe des Erdsalzes und fand darin 44,5 p. c. Chlornatrium, 49,3 schwefels. Natron, 4,9 schwefels. Magnesia und ausserdem geringe Mengen von salpeters. u. kohlens. Magnesia und kohlens. Kalk. (Chem. N. **26**. 197.)

Th. Petersen, Untersuchungen über die *Grünsteine.* Diese Abhandlung bildet den allgemeinen Theil einer umfangreicheren Untersuchung. Vf. bespricht zunächst in der Einleitung die krystallinischen Massengesteine, dann die neuere Feldspaththeorie und geht sodann zu einer Charakteristik der wichtigsten Gemengtheile der basischen Massengesteine über: Feldspath, Augit und Hornblende, Chlorit, Magnet- und Titaneisen, Apatit, Serpentin. Daran knüpft er einige Notizen über die Grünsteine als Muttergesteine vieler nutzbaren Mineralien und Erze, und giebt schliesslich einen Bericht über die in Anwendung gebrachte analytische Methode. — Die folgende Abhandlung von Senfter bildet den 2. Theil der Untersuchungen. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 197.)

R. Senfter, Zur Kenntniss des *Diabases.* Diese Abhandlung bildet den 2. Theil einer grösseren Untersuchung über die Grünsteine (s. d. vorhergehende Referat über Petersen). Die Resultate, zu welchen Vf. gelangt, sind folgende: Die Diabase enthalten regel-

mässig einen triklinen Alkalifeldspath, welcher nach den vorliegenden Erfahrungen als Oligoklas angesehen werden muss, daneben wohl in den meisten Fällen einen Kalkfeldspath, wahrscheinlich Labradorit. Der zweite Hauptbestandtheil ist ächter Augit, in welchem die Menge des Kalkes ungefähr gleich derjenigen von Magnesia plus Eisenoxydul zu setzen ist. Ein fast ebenso gewöhnlicher Bestandtheil, aus dem Augit hervorgegangen, ist Eisenoxydul-Magnesia-Chlorit, dessen Zusammensetzung mit der üblichen Chloritformel harmonirt. Titanhaltiges Magneteisen und Apatit fehlen niemals. Auch Calcit, allerdings oftmals nur in sehr geringer Quantität, gehört dem Gestein regelmässig an. Der Diabas führt so gewöhnlich gerade solche metallische Stoffe, welche in seinem Bereich oder in seinen Trümmergesteinen in Erzablagerungen angetroffen werden, dass letztere aus guten Gründen als Auslaugungsproducte jenes Muttergesteines angesehen werden können. Dem ächten Diabas sind manche Gesteine zuzuziehen, welche als Hyperite aufgeführt wurden. Solches gilt namentlich von den nassauischen Hyperiten. (Journal f. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 227.)

7. Analytische Chemie.

Linnemann, Zur *Chlor-, Jod- u. Brombestimmung* nach Carius' Methode (mit Salpetersäure und salpeters. Silber in zugeschmolzenen Röhren). (Ann. Chem. Pharm. **160**. 205; Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 325.)

O. Schifferdecker hat auf Veranlassung von **Lothar Meyer** die Mitscherlich'sche Methode der *Nachweisung des Phosphors* darauf hin geprüft, ob es möglich sei, mittels derselben den Phosphorgehalt nicht nur qualitativ, sondern auch annähernd quantitativ zu erweisen. Wenn man bis zum Aufhören des Leuchtens im Kühler destillirt, pflegt in die Vorlage nur ein Theil des vorhandenen Phosphors überzudestilliren. Es wurden Versuche angestellt, um zu erfahren, ob dieser Theil immer in einem bestimmten Verhältnisse zu der ganzen vorhandenen Phosphormenge stehe. Es ergab sich nun, dass allerdings die Grenzen ziemlich schwankend sind (bei 5 Versuchen zwischen 46,4 u. 78,7 p. c.). Da es indess bei gerichtlichen Versuchen in der Regel nur auf eine ungefähre Annäherung ankommt, so würde dies Resultat trotz dem nicht als werthlos betrachtet werden können. Wählt man den Apparat nicht unnöthig gross und leitet man die Destillation so, dass das Leuchten sich stets im Kühler und nicht schon im Kolben oder der diesen mit dem Kühler verbindenden Röhre zeigt, und destillirt man so lange, bis auch in einem ganz dunklen Raume durchaus kein Leuchten mehr wahrzunehmen ist, so darf man annehmen, dass mindestens die Hälfte bis drei Viertel des vorhanden gewesenen freien Phosphors im Destillate zu finden, wo natürlich ein Theil desselben sich oxydirt hat. Es versteht sich von selbst, dass man viel weniger Phosphor finden wird, wenn man das Leuchten, also die Oxydation, statt im Kühler, im Kolben oder dem gegen diesen geneigten Verbindungsrohre stattfinden lässt, so dass die entstandenen Oxydationsproducte in den Kolben zurückfliessen können. Vermeidet man diese Fehlerquelle, so darf man annehmen, dass für jedes Milligrm Phosphor im Destillate nicht mehr als höchstens $1^1/_2$—2 Mgrm. in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhanden waren. Zur Bestimmung des Phosphors in der Vorlage wird die Flüssigkeit mit Chlor behandelt und die dadurch entstandene Phosphorsäure mit Magnesialösung gefällt. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 279.)

R. Fresenius hat die verschiedenen Methoden zur *Bestimmung des Mangans auf gewichtsanalytischem Wege* untersucht und mit einander verglichen. Seine Resultate sind: Das Mangan lässt sich aus mit essigs. Natron versetzter, auf 70° C. erhitzter, nicht zu verdünnter Lösung durch Chlor vollständig fällen und zwar um so schneller, je mehr man Anwesenheit freier Mineralsäure vermeidet. Setzt man das Einleiten von Chlor unter sonst geeigneten Umständen fort, bis die Flüssigkeit durch Uebermangansäure rosa wird, so ist die Fällung beendigt. Durch Zusatz eines Tropfens Weingeist zu der heissen Flüssigkeit wird die geringe Menge der entstandenen Uebermangansäure leicht reducirt und die Spur des noch in Lösung befindlichen Mangans gefällt. — Führt man den Niederschlag, auch nach bestem Auswaschen, durch Glühen in Manganoxyduloxyd über, so erhält man ein viel zu hohes Resultat, und da das Alkali und Alkalisalz, welches dies veranlasst, auch aus siedendem Wasser aus dem Glührückstande durchaus nicht vollständig ausgezogen werden kann, lässt sich das Resultat auch durch diese Behandlung nicht richtig erhalten. — Wählt man daher die Fällung des Mangans durch Chlor aus essigsaurer Lösung bei Trennungen, so muss man den Niederschlag wieder lösen und das Mangan in der Lösung durch Schwefelammonium oder kohlensaures Natron fällen. (Zeitshhr. f. anal. Chem. **11**. 290.)

E. Salkowski, Ueber die Lex'sche *Ammoniak-Chlorkalk-Reaction auf Phenol*. Die Ausführung derselben erfordert einige Vorsichtsmaassregeln. Man setzt zu der zu prüfenden Flüssigkeit ca. $^1/_4$ Vol. Ammon, dann einige Tropfen Chlorkalklösung (das Filtrat von 1 Thle. Chlorkalk auf 20 Thle. Wasser) und erwärmt gelinde nicht bis zum Kochen; bei stärkerem Gehalte an Carbolsäure tritt die Blaufärbung sofort ein, bei geringerem Gehalte muss man einige Minuten bis eine Viertelstunde stehen lassen. Zu starkes Erhitzen vernichtet die

Reaction, ebenso auch zu starker Chlorkalkzusatz, mit dem man daher sehr vorsichtig sein muss. Man kann sich von der Schädlichkeit zu grossen Chlorkalkzusatzes leicht überzeugen, wenn man zu derselben sehr verdünnten Carbolsäurelösung, die sich in zwei Reagensgläsern befindet, das eine Mal nur wenige Tropfen Chlorkalk setzt, das andere Mal mehr und sonst beide gleich behandelt. Indessen auch der entgegengesetzte Fehler kann vorkommen: eine blau gewordene Flüssigkeit entfärbt sich nicht selten beim Stehen und wird dann durch erneuten Chlorkalkzusatz wieder blau. Sehr verdünnte Lösungen färben sich nur grün, beide Farben, die blaue wie die grüne, gehen beim Ansäuern mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Roth über. Nach Salkowski giebt die Reaction, vorsichtig ausgeführt, bei $^1/_{4000}$ noch eine sehr starke Blaufärbung, während man mit Eisenchlorid bei $^1/_{2000}$ absolut keine Reaction mehr bekommt. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 316.)

H. Hager, Zur *Unterscheidung von Gummi arabicum und Dextrin* dienen folgende Reactionen. Gummi enthält keinen Krümelzucker, wohl aber Dextrin; deshalb reducirt letzteres die Fehling'sche Flüssigkeit. Gummilösung wird durch Zusatz von Oxalsäure trübe und milchig wegen der darin enthaltenen Kalkverbindung. Dextrinlösung bleibt klar. Gummi giebt mit einem neutralen Eisenoxydsalze versetzt einen schlammigen gelben Bodensatz. (Pharm. C.-H. **12**. 206.)

F. Schwackhöfer, Ueber *Säurebestimmung im Rothweine*. Der Wein wird mit einer nach Gottlieb's Methode bereiteten Lackmustinctur versetzt, alsdann mit Aetzbarytlösung übersättigt und der Barytüberschuss mittels Schwefelsäure zurücktitrirt. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 331.)

Maisch, Nahweis von *Curcuma im Rhabarber und gelbem Senfe*. Man schüttelt die Substanz 1—2 Minuten lang mit absolutem Alkohol, filtrirt und setzt zum Filtrate zuerst eine conc. Boraxlösung und dann Salzsäure. Ist Curcuma zugegen, so färbt sich das an sich gelbe Filtrat braun und bleibt auch braun bei Zusatz von Salzsäure. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 348.)

G. Leuchs, *Nachweisung von Wasser in ätherischen Oelen*. Alle durch Wasser aus den Pflanzentheilen destillirten ätherischen Oele enthalten auch dann Wasser, wenn sie vollkommen klares Ansehen zeigen. Setzt man solchen Oelen ihr mehrfaches Volumen Petroleumäther (sog. Benzin) zu, so tritt sofort eine Trübung von sich ausscheidenden Wassertröpfchen ein, welche desto stärker ist, je grösser der Wassergehalt der ätherischen Oele. Auf diese Weise wurden die folgenden Oele untersucht und zeigten sich wasserhaltig: Lavendel-, Nelken-, Spik-, Zimmt-, Rosmarin-, Sassafras-, Wachholderöl, ferner Citronen- und Bergamottöl. Spuren Wasser enthielten: Portugalöl und das Oel der Gaultheria procumbens; wasserfrei waren dagegen: Terpentin-, Cedern-, Citronen-, Rauten- und Bernsteinöl. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 159.)

M. Burstyn, Bestimmung des *Säuregehaltes in fetten Oelen*. Vf. gründet seine Methode darauf, dass sowohl die Oelsäure als die in den fetten Oelen enthaltenen freien Säuren in Alkohol löslich sind, während die fetten Oele selbst nur in verhältnissmässig geringer Menge von Alkohol gelöst werden. Man versetzt das Oel mit dem gleichen oder doppelten Volumen 90procent. Alkohol, schüttelt tüchtig durch und lässt einige Stunden Ruhe, worauf sich über dem Oele der Alkohol klar abscheidet und jetzt die freien Säuren völlig gelöst enthält, während das darunter befindliche Oel neutral ist. Die saure alkoholische Lösung wird mit Normalnatronlauge titrirt. Die so erhaltene Zahl ist allerdings nur ein analytischer Ausdruck für eine den vorhandenen freien Säuren äquivalente Menge irgend einer bestimmten Säure. Indess genügt dies in fast allen Fällen der Praxis. (Zeitschrift f. anal. Chem. **11**. 283.)

G. Glässner, Ueber Eigenschaften, *Prüfung und Nachweisung einiger häufig vorkommenden fetten Oele des Pflanzenreiches*. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 347.)

Campani, *Nachweisung von Trauben- und Milchzucker*. Als Reagens auf Glykose ist ausser der bekannten sogen. Fehling'schen Flüssigkeit noch folgendes besonders bei qualitativer Untersuchung von diabetischem Harn als rasch zum Ziele führendes Mittel zu empfehlen: Eine conc. Lösung von basisch essigs. Bleioxyd (sogen. Bleiessig) wird mit einer verdünnten Lösung von kryst. essigsaurem Kupferoxyd versetzt. Zu etwa 5 C.-C. dieser Lösung wird die auf Glykose zu untersuchende Flüssigkeit gesetzt und zum Sieden erhitzt; ist Traubenzucker vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und setzt nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag ab. Auf diese Weise lässt sich noch $^1/_{100}$ p. c. Traubenzucker nachweisen. Sind grössere Mengen Traubenzucker, über 1 p. c., vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit bei einige Minuten fortgesetztem Erhitzen orangeroth und setzt bald einen ebenso gefärbten Niederschlag ab, welcher jedoch nach einiger Zeit in eine schmutzig gelbe Farbe übergeht. Auf rohrzuckerhaltige Flüssigkeiten ist dieses Reagens vollständig indifferent. Eine verdünnte Lösung von Milchzucker wird ebenso wie Traubenzucker gelb gefärbt, eine conc. Auflösung von Milchzucker färbt sich damit roth und setzt nach längerem Erhitzen einen ziegelrothen Niederschlag ab. — In derselben Weise lässt sich nach Campani eine Lösung von Traubenzucker, gemischt mit Bleiessig, zur Nachweisung von Spuren von Kupfer verwenden. (Arch. Pharm. **198**. 51.)

John Muter, Methode der *Milchanalyse* für klinische Zwecke. Ein kleines Papierfilter wird im Trichter mit frisch geglühtem Kupferoxyd gefüllt, bei 100° C. getrocknet, gewogen, mit 5 Tropfen Milch so befeuchtet, dass das Papier nicht benetzt wird, wieder gewogen, dann getrocknet und zum dritten Male gewogen. So erhält man die trockene Substanz. Dann mischt man den Trichterinhalt mit mehr Kupferoxyd, füllt die Mischung in ein Verbrennungsrohr, legt frisch reducirtes Kupfer vor, pumpt mit der Sprengel'schen Luftpumpe aus und führt die Verbrennung, wie gewöhnlich, zu Ende. Sämmtliche Gase werden mit Hülfe der Pumpe über Quecksilber aufgefangen und volumetrisch bestimmt. (Zeitschr. f. anal. Chem. **11**. 350.)

O. Schultzen u. **M. Nencki,** Die quantitative *Bestimmung des Harnstoffes* nach Bunsen's Methode. (Ztschr. f. anal. Chem. **11**. 326.)

8. Technische Chemie.

E. Sonstadt, Ueber die Darstellung von *reinem schwefelsauren Kali* im Grossen. Das meiste schwefels. Kali, welches im Handel vorkommt, ist ein Doppelsalz von der Formel $3K_2SO_4 + Na_2SO_4$. Vf. empfiehlt zur Reinigung desselben folgendes Verfahren. 664 Thle. des Salzes werden in siedendem Wasser aufgelöst und 149 Thle. Chlorkalium in kleinen Mengen hinzugefügt. Hierbei scheidet sich sofort reines schwefels. Kali als feines Krystallpulver aus, und beim Abkühlen der Flüssigkeit gewinnt man eine neue Menge desselben. Die Mutterlauge wird eingedampft, bis sie bei der Siedetemperatur gesättigt ist, und setzt nach dem Abkühlen Krystallkrusten von reinem schwefels. Kali ab. Dieser Process kann noch 3 oder 4 Mal wiederholt werden, bevor die Flüssigkeit von dem durch Wechselzersetzung entstandenen Chlornatrium gesättigt ist. (Chem. N. **26**. 195.)

Ed. Belani, Ziegelapparate für *Winderhitzung zum Hohofenprocesse.* (Oesterr. Ztschr. **20**. 355.)

Blass, Ueber Dank's *rotirenden Puddelofen.* Als Schwierigkeiten beim Betriebe desselben werden hervorgehoben das leichte Einschmelzen des Bodens oder der Fütterung, sowie der Erfolg des Gesammtproductes einer Charge in einer einzigen Luppe, deren starkes Gewicht die Bearbeitung sehr erschwert. Eine Verbindung des Ofens mit einem Siemensofen in der Weise, dass die Luppen aus dem ersteren sofort ohne Bearbeitung in den letzteren zum Umschmelzen gebracht werden, würde grosse Vortheile gewähren. Klüppel bezeichnet als Vorzüge des Ofens, dass in demselben während des Ganges gearbeitet werden könne und sich bei entsprechend langsamem Rotiren mehrere Luppen erzeugen liessen. Das Einschmelzen dauert in Amerika eben so lange, wie bei einem gewöhnlichen Puddelofen, dagegen das Frischen nur 1/4 Stunde, wodurch eine bedeutende Production bei Kohlenersparung (etwa 1/3 der gewöhnlichen Mengen) erzielt werde. In Cincinnati puddelt man in 9 St. 9 Chargen à 600 Pfd. Das Eingiessen von flüssigem Roheisen aus einem Cupolofen hat in Amerika keine günstigen Resultate geliefert, weil trotz angestrengter Wasserkühlung der Ofen binnen Kurzem zerstört wurde. (Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. **16**. 654; B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 455.)

Hug. Hartmann, Beiträge zu dem gegenwärtigen Stande und der Zukunft der *Eisenindustrie in den Vereinigten Staaten* Nordamerika's. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 452.)

List, *Entsilberung des Werkbleies durch Zink.* Auszügliche Zusammenstellung der über diesen Gegenstand von Bergholz, Wedding, Bräuning, Gruner u. A. veröffentlichen Abhandlungen. (Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. **16**. 621.)

A. Schertel, Theorie der *Kernbildung* beim *Rösten kupferhaltiger Kiese.* (Polyt. J. **206**. 284.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber einige Vinylverbindungen, von E. Baumann. *Jodvinyl* wurde mit reinem Natriummethylat in einer trocknen Röhre zusammengebracht und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach kurzer Zeit entstanden Krystalle von Jodnatrium in der Flüssigkeit, nach dem Oeffnen der Röhre entstand auf Zusatz von Wasser oder einigen Tropfen conc. Potaschenlösung keine Trübung in der Flüssigkeit; als dagegen eine Probe mit saurem chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure erwärmt wurde, entwickelte sich ein ausserordentlich scharfer, Augen und Nase reizender Geruch, der ganz an Akroleïn erinnerte. Wegen der geringen Menge der angewandten Substanzen konnten indessen die gebildeten Producte nicht weiter untersucht werden; Vf. beschloss daher, denselben Versuch mit Bromvinyl, das in beliebiger Menge gewonnen werden kann, zu wiederholen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Röhren mit je 30 Grm. Bromvinyl und je 8 Grm. reinem Natriummethylat beschickt und zugeschmolzen, hierauf 4 Wochen lang an einer vor

der Sonne geschützten Stelle aufbewahrt. Schon nach wenigen Tagen zeigte sich ein krystallinischer Niederschlag in derselben, der sich allmälig vermehrte; als derselbe nicht mehr zuzunehmen schien, wurden die Röhren in eine Kältemischung gebracht und vorsichtig geöffnet; trotz der starken Abkühlung öffneten sich dieselben mit starkem Drucke, das reichlich entströmende Gas wurde durch die bekannten Reactionen als Acetylen erkannt. Die fractionirte Destillation der Flüssigkeit ergab neben unzersetztem Bromvinyl eine reichliche Menge Methylalkohol, ganz am Ende der Destillation stieg das Thermometer rasch von 68 bis 95°, die wenigen Tropfen, welche dabei übergingen, wurden getrennt aufgefangen; sie waren in Wasser und conc. Lösung von kohlens. Kali löslich, eine Probe davon mit saurem chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure behandelt, gab einen ausserordentlich scharfen Geruch nach Akroleïn, ganz ähnlich dem, welchen bei gleicher Behandlung das Product der Einwirkung von Natriummethylat und Jodvinyl zeigte; die niedriger siedenden Destillate gaben diese Reaction nicht, aber die aus 60 Grm. Bromvinyl erhaltene Menge von dieser höher siedenden Flüssigkeit war so gering, dass dieselbe nicht weiter untersucht werden konnte. Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass durch längere Einwirkung von Natriummethylat auf Bromvinyl bei niedriger Temperatur im Wesentlichen dieselbe Zersetzung eintritt, wie bei höherer; dass sich aber neben Acetylen, Bromnatrium und Methylalkohol (Sawitsch) eine geringe Menge eines anderen Körpers bildet, der *Allylalkohol* sein kann. — Um zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, im Bromvinyl das Brom durch Cyan zu substituiren unter Verhältnissen, unter denen die meisten Brom- oder Chlorsubstitutionsproducte in entsprechende Cyanverbindungen übergeführt werden können, versetzte Vf. reines Cyankalium mit überschüssigem Bromvinyl und schloss beides in eine Röhre ein, welche er 12 Stunden lang auf 140—150° erhitzte. Beim Oeffnen zeigte sich kein Druck in der Röhre, der Inhalt wurde in ein gut abgekühltes Gefäss abdestillirt, von dem aus entweichende Gase durch ammoniakalische Kupferoxydullösung geleitet wurden. Die Flüssigkeit ging vollständig zwischen 20 und 25° über, zugleich entwich eine geringe Menge Gas, das in der Kupferlösung einen schwachen rothen Niederschlag bewirkte, ohne Zweifel eine Spur Acetylen, das durch etwas zersetztes Cyankalium gebildet worden war; das Destillat war unverändertes Bromvinyl, der Rückstand war bräunlich, nicht deutlich krystallinisch und gab eine schwache Reaction auf Brom. Da somit durch Cyankalium keine Einwirkung auf Bromvinyl stattfand, wurde der Versuch mit trocknem und feuchtem Cyansilber wiederholt; aber beide Versuche ergaben, dass das Bromvinyl auch mit Cyansilber selbst bei längerem Erhitzen sich nicht umsetzte.

Bromvinyl, welches einige Tage an einem dem directen Sonnenlichte zuweilen ausgesetzten Orte aufbewahrt wurde, hatte sich nach dieser Zeit in einen festen Körper umgewandelt, welcher als ein *isomeres Bromvinyl* erkannt wurde. Dasselbe scheint identisch zu sein mit der von A. W. Hofmann (Ann. Chem. Pharm. **115.** 271) durch freiwillige Umsetzung des Bromvinyls erhaltenen Substanz. Der Körper stellt eine weisse, zuweilen schwach gelbliche, bald vollständig porcellanartig undurchsichtige, bald theilweise durchsichtige glasartige Masse dar, und besitzt letzteres Aussehen, wenn die Umsetzung bei völliger Ruhe vor sich ging; er zeigt keine Spur von Krystallisation, ist etwas elastisch und lässt sich deshalb schwierig pulverisiren; beim Reiben mit Seide wird er elektrisch. Sein spec. Gewicht ist 2,075 (das des flüssigen Bromvinyls 1,52). — Das Chlorvinyl wurde ebenfalls in ein *isomeres Product* von analogen Eigenschaften umgewandelt, dessen spec. Gew. 1,406 ist.

Für Jodvinyl führten die Versuche zu keinem entscheidenden Resultate. In Bezug auf die Darstellung des letzteren theilt Vf. folgendes Verfahren mit, welches ihm die reichlichste Ausbeute lieferte: 30 Grm. Aethylenjodür wurden mit einer Lösung von 20 Grm. Kalihydrat in 400 Grm. Alkohol übergossen und in einem verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln mehrere Tage im Dunkeln stehen gelassen; allmälig verschwanden die Krystalle des Aethylenjodürs, während sich reichlich Jodkaliumkrystalle absetzten. Nach drei Tagen wurde im Wasserbade abdestillirt und aus dem Destillate durch Zusatz von Wasser eine Quantität von ca. 3 Grm. einer schweren farblosen Flüssigkeit abgeschieden. Diese von mehreren Darstellungen gesammelt, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Der grösste Theil ging bei 54—56° über und besass die vom Jodvinyl angegebenen Eigenschaften; gegen das Ende der Destillation stieg das Thermometer rasch auf über 180°, bei welcher Temperatur eine von abgeschiedenem Jod braungefärbte sehr schwere Flüssigkeit überging, welche offenbar durch weitere Einwirkung des Alkalis auf zunächst entstandenes Jodoform gebildetes Methylenjodür war. Die Menge desselben war um so bedeutender, je stärker die bei Darstellung des Jodvinyls angewandte Kalilauge war. Andere Versuche, das Jodvinyl durch längeres Erhitzen von Jodkalium mit Bromvinyl zu gewinnen, führten zu keinem Resultate. (Ann. Chem. Pharm. **163.** 308.)

Vorläufige Mittheilungen, von Ed. Linnemann. 1. Eine eingehende Untersuchung der *akrylsauren Salze*, dargestellt aus durch fractionirte Destillation gereinigter Akrylsäure, ergab, dass diese Salze in den wesentlichsten Eigenschaften, einige auch in ihrer Zusammensetzung abweichen von den Beschreibungen, wie sie bis jetzt vorliegen. So ist das Natronsalz luftbeständig, und die wässrige Lösung des Silbersalzes lässt sich ohne Reduction kochen und im Wasserbade zur Trockne bringen. Das Bleisalz krystallisirt mit einem auch über Schwefels. nicht weggehenden Wassergehalte und liefert zwei verschiedene in Wasser lösliche basische Salze.

2. Das Product der freiwilligen Umwandlung von Akrylsäure schwillt in Wasser und Alkohol

allmälig auf, um sich als eine dem Gummi vergleichbare Säure zu lösen. Diese hat zwar in ihrem Verhalten gegen Metallsalze die grösste Aehnlichkeit mit der von WISLICENUS als *Paradipimolsäure* bezeichneten Substanz, die Analyse des Bleisalzes ergab indessen eine andere Zusammensetzung.

3. Der aus Akrylsäure dargestellte *Chlorpropionsäureäther* giebt mit Ammoniak eine *Dilactamidsäure*, für welche sich bis jetzt kein Unterschied von der durch HEINTZ aus Jodpropions. erhaltenen Dilactamids. auffinden lassen konnte. Es unterscheidet sich dieser Chlorpropionsäureäther von dem aus Glycerinsäure erhaltenen Aether ferner durch sein Verhalten gegen Barythydrat. Der aus Glycerins. dargestellte Aether liefert hierbei bekanntlich chlorpropions. Baryt; der Aether aus Akryls. dagegen wird unter Wegnahme von Chlor zersetzt.

4. Das *Allylamin* verbindet sich mit zwei, das Tetraallylammoniumbromid mit acht At. Brom. Die aus dem Allylamin entstehende Substanz ist eine Base und geht beim Behandeln mit Natriumamalgam wieder in Allylamin über. Das noch in Untersuchung befindliche Allylamin ist aus Jodallyl dargestellt, und es fällt auf, dass sich zwischen den Siedepunkten dieser beiden Verbindungen die übliche Siedepunktsdifferenz nicht herausstellte. Wären die bei 139° siedende Akryls. und die bei 181° siedende Crotons. wirklich homolog, so müsste man sich auf etwas absonderliche Siedepunktsdifferenzen gefasst machen.

5. So wie die zuerst von WISLICENUS im August 1870 entdeckte Verbindungsfähigkeit der Akrylsäure und Jodwasserstoffs. sich auch auf die anderen Haloidwasserstoffsäuren erstreckt, so scheint auch die später im Mai 1871 von GEROMONT beobachtete Verbindbarkeit des *Bromallyls* mit Bromwasserstoff sich vielfach wiederholen zu lassen. So verbindet sich das Chlorallyl mit Salzs., wobei indessen nichts Anderes als Propylenchlorid entsteht. Ja selbst auf Jodallyl wirkt Salzsäure theilweise in diesem Sinne ein, wenn hierbei auch viel Isopropyljodür entsteht. Die Verbindungsfähigkeit mit Haloidwasserstoffsäuren ist also allen Klassen von Allylverbindungen eigen, und es dürfte eine genaue Untersuchung des Verhaltens der so gebildeten Körper gegen nascirenden Wasserstoff verschiedener Quellen von grossem Interesse sein. (Ann. Chem. Pharm. **168.** 369.)

Modelle von Blutkörperchen des Menschen und verschiedener Thiere, von Prof. WELCKER in Halle. Der Genannte hat Blutkörperchen in 5000 maliger Vergrösserung aus Gyps dargestellt und sind dieselben ausserordentlich brauchbar, um eine deutliche Vorstellung von der Gestalt, dem Volumen und der Grösse der Oberfläche der Blutkörperchen zu geben. Dieselben variiren bekanntlich bei verschiedenen Thieren sehr. Die Sammlung enthält Modelle von Moschus javanicus (die kleinsten bekannten Blutkörperchen), Ziege, Lama, Myoxus glis, Mensch, Buchfink, Eidechse, Frosch, Proteus anguineus und Schleie. Das Volumen der Blutkörperchen der Ziege ist etwa $^1/_4$ dessen der menschlichen, und nur $^1/_{460}$ dessen der Blutkörperchen von Proteus anguineus, der grössten bekannten. Die vom Moschusthier sind wieder nur etwa $^1/_4$ so gross, als die der Ziege. Die Grössenverhältnisse der Blutkörperchen im Allgemeinen anlangend, ist hervorzuheben, dass ein gewisses Volumen von Blutkörperchensubstanz bei den kaltblütigen Amphibien in eine mässige Zahl grosser, und darum eine kleine Gesammtoberfläche repräsentirender Körperchen zerfällt, während dasselbe Volum von Blutkörperchensubstanz bei warmblütigen Thieren in eine grosse Zahl kleiner und darum eine weit grössere Gesammtoberfläche bietender Blutkörperchen getheilt ist. Die Oberfläche des menschlichen Blutkörperchens verhält sich zu der von Proteus wie 3444 : 128, welche Zahlen nach WELCKER zugleich die Oberfläche in Millionstel eines Quadratmillimeters ausdrücken. Neben der Oberfläche kommt die Zahl der Blutkörperchen in gegebener Blutmenge in Betracht. Danach enthält ein Cm. Blut von Menschen Blutkörperchen von 640 Cm. Oberfläche dieselbe Quantität von Salamander oder Proteus-Blutkörperchen von nur 125—130 Quadratmtr. Oberfläche. Das gesammte Körperblut des Menschen, zu 4400 Cm. gerechnet, hat eine Blutkörperchenoberfläche von 2816 Quadratmeter, d. i. eine Fläche von 80 Schritt ins Gevierte. (Arch. Pharm. [3] 1. 330.)

Technische Notizen.

Ueber Chemikalien und Droguen, von GEHE und Co. (vergl. C.-Bl. 1872. 317). Das *Quecksilber* ist nach wie vor ein Spielball des Londoner Hauses Rothschild, das, im Besitze der spanischen Production, den Markt vollkommen zu beherrschen im Stande ist. Während im April und Mai ROTHSTCHILD den Preis bis Pfd. Strl. 9. 10 fallen liess, setzte er ihn seitdem in verschiedenen ganz irregulären Sprüngen auf Pfd. Strl. 13. 10 herauf und jetzt schliesslich, nachdem 260 Flaschen italienische Waare ohne seine vorherige Kenntniss eingeführt und im Geheimen zu etwas niedrigerer Rate begeben wurden, auf Pfd. Strl. 12. 10 zurück, um den Käufern der anderen Waare die Concurrenz zu verleiden. Die colossale Wertherhöhung kann keineswegs in den wirklichen Consumverhältnissen eine genügende Begründung finden, so dass denn auch der Absatz ein schleppender ist und allgemein nur für dringendsten Bedarf von der Hand in den Mund gekauft wird. — *Würfelnickel* ist, wie die meisten Metalle, im Laufe vor. Jahres enorm gestiegen. Der Abzug

nach Ostindien und nach den Verein. Staaten dauert fort und auch in Deutschland hat die Verwendung des Nickel zur Neusilber-Fabrication einen bedeutenden Aufschwung genommen. — Der Absatz des sächsischen *Wismuths* gestaltete sich schleppend und schwierig, obgleich die Concurrenz der chilenischen und peruanischen in England verhütteten Wismutherze nicht allzu stark aufgetreten ist und besonders das peruanische Wismuth sich auch von unzuverlässiger Qualität und minderer Reinheit zeigt, an welchem Mangel auch einige Pöstchen sächsische Privatwaare litten. Die Begründung der eingetretenen Flaue möchte vielmehr in der Hauptsache in dem verminderten Verbrauche zu suchen sein. Namentlich in Frankreich, dem bisherigen hauptsächlichen Wismuth-Consumtionsfeld, muss der Enthusiasmus für das Subnitrat in medicinischen Kreisen nachgelassen haben, da man vielfach auf ältere Mittel zurückgreift und deren Verbrauch steigert. Nur zur Bereitung von Schminke ist die Verwendung des genannten Productes in allerfeinstem weissen Pulver zunehmend. Eine Neuerung ist in dem Stempel der Wismuthbrode eingetreten, indem die zwei grossen obererzgebirgischen Werke ihr Product in Schüsselform zur Unterscheidung mit dem altsächsischen Wappen (rundes Feld mit den zwei Schwertern auf dessen einer Hälfte), darüber mit der Krone und an beiden Seiten mit den Werkszeichen versehen. Die königl. Hütten in Freiberg drücken dagegen dem Wismuth, das sie gelegentlich in Ziegelform bei kleinen Pöstchen abgeben, den Stempel „Saxonia" auf. In Bezug auf das Wismuthsubnitrat bemerken wir noch, dass das reine Wasserpräcipitat aus einer von Krystallen des sauren Salzes bereiteten Lösung sich theurer stellt als die durch unvollkommene Neutralisirung von Ammoniak oder kohlens. Natron vor Zusatz des destillirten Wassers erhaltene Sorte und zwar wegen der bei letzterer Methode erfolgenden reichlicheren Ausbeute. Dieses letztere Präparat ist bei sonst gleicher chemischer Reinheit (da es ebenfalls aus Krystallen hervorgeht und daher frei von Arsen, Blei und Silber ist) etwas dichter und dadurch weisser erscheinend, während es weniger leicht den salpetersauren Geruch zeigt, der mitunter bei dem Wasserpräcipitate trotz wiederholten Auswaschens sich findet. Dieses billige und minder zuverlässig reine Product ist der deutschen Fabrication von Paris aus inoculirt worden, wo grosse Concurrenz bei grossem Consume schon seit Jahren ein Tauschverhältniss gegen Metall stipulirte, das hart an die Grenzen der Rentabilität streift und nur durch den oben erwähnten, mit der Vorschrift der Pharmacopoe aber nicht zu vereinbarenden chemischen Kunstgriffe möglich ist. — Der vermuthete Werthrückgang des Cadmium hat sich nur in geringem Grade eingestellt, weil die Gewinnung desselben auffallend zurückbleibt; es soll bei der Destillation auf Cadmium zu viel Zink verloren gehen.

Aetzammoniak war in allen Stärkegraden beider von Gehe u. Co. geführten Reinheitsstufen viel begehrt und waren die hochgrädigen Sorten der 2. Qualität, kaum genügend zu beschaffen, der Art, dass für die technischen Zwecke selbst die ganz rein hergestellte 1. Sorte Aushülfe bieten musste. Die extrastarke Sorte vom spec. Gew. 0,880 findet dagegen besonders Abzug im Winter, als der zu den Verschiffungen solcher expansiver Stoffe nach der heissen Zone zur Eiserzeugung geeigneten Zeit. — Der Export Englands von Soda im ersten Halbjahre 1872 und speciell derjenige nach Deutschland giebt ein deutliches Bild vom anhaltenden diesseitigen Aufleben in den Geschäften nach dem Kriege; während derselbe im ersten Halbjahre 1870 233112 Ctr. im Werthe von 72844 Pfd. Strlg. betrug, ist derselbe 1872 mit 302559 Ctr. beziffert im Werthe von 139589 Pfd. Strlg., was eine quantitative Zunahme von 30 p. c. und die enorme Werthszunahme von 93 p. c. ($21^1/_2$ p. c. mehr als im Jahre 1871) zeigt. Die hohen Preise, ca. 7 Pfd. Strlg. pro Ton crystals, 3 d. pro degree alcali, dauern fort und werden es wohl auch noch längere Zeit, wenn nicht gar ferner steigen, da selbst flott arbeitende deutsche Fabriken, um dem Bedarfe ihrer sicheren Committenten zu genügen, starke Ordres auf Soda in England niederzulegen sich gezwungen sahen. Die Errichtung neuer Fabriken, wie die Erweiterung der bestehenden, bleibt daher im deutschen nationalökonomischen Interesse überaus wünschenswerth. — *Unterschwefligsaures Natron* hat auch seinen herkömmlichen billigen Preis verloren, indem der vor wenigen Monaten aufgetauchte grössere Bedarf die wenigen, sich damit noch befassenden Fabriken plötzlich zu einer Preiserhöhung von ca. 25 p. c. bewog, von der indessen zu hoffen ist, dass sie bei der beschränkten Verwendung des Stoffes nicht allzu lange sich behaupten werde. — *Raffinirter Borax* wurde von den englischen Fabrikanten auf's Neue erhöht und bei dem fortwährenden Wachsen des Consums dieses wichtigen Fabrikmateriales ist an einen Rückschlag vor der Hand nicht zu denken. Nur für die Zukunft lässt die Entdeckung grosser Lager von rohem Boraxkalk an der Pacificbahn in Californien, wenn die betreffende Nachricht sich bestätigt, mässigere Preise erhoffen. — Die Notirungen für *Jod* und *Jodkalium* hielten sich den Einstandskosten so nahe, dass dazwischen kein Gewinn lag. Das Vertrauen auf den Bestand der hohen Preise wurde auf's Neue erschüttert, seitdem in Frankreich von einigen der chemischen Branche fernstehenden Händlern, die als Vermittler dienten, contractwidrig Posten von Jod und Jodkalium in den Markt gebracht wurden, weit unter den in der schottischen Centrale für den Weltmarkt stipulirten Notirungen. Zahlreiche in der letzten Zeit aufgetretene Fragen für kleinern dringenden Bedarf scheinen für die quantitativ geringe Versorgung der vorsichtig operirenden letzten Hände zu sprechen. Für die nächste Zeit und mindestens bis zu dem in Kürze bevorstehenden Ablaufe des jetzigen Abkommens der Coalition ist an ein Herabgehen der Preise nicht zu denken. Den betheiligten französischen Fabrikanten liegt es zu nahe, sich für das längere Brachliegen ihrer Laboratorien durch Beibehaltung der letzten oder ähnlicher Preise zu entschädigen.

Ueber die *Anilin-* und *Theerstofffarben* ist wenig zu erwähnen. So wie diese Anfangs die Mode beherrschten, so regiert jetzt die letztere unter ihnen. Das eine Zeit lang sehr vernachlässigte

Roth dient jetzt im Verein mit Phosphine und ähnlichen gelben Farbstoffen zur Erzeugung der modernen grellen Bordeauxfarben. Grün ist sehr selten noch gefragt. Unter den Blauen sind die hochfeinen sogen. englischen B-Alkaliblaue augenblicklich das Gesuchteste. Die ordinären Wasserblausorten dienen leider hin und wieder auch zum Versatze des Indigotin und Indigocarmin, wie mehrfach berichtet wird. Sie sind leicht an ihrer Farbebeständigkeit beim Vermischen mit Salpetersäure, die die Farben des Indigo zerstört, erkenntlich. Bei den Violetten haben die Methylviolette alle übrigen durch die Reinheit des Farbentones in allen den damit möglichen Nuancen in den Hintergrund gedrängt. Alizarin, die Anthracenfarbe, hat, wie die Krappfärberei selbst sehr localisirt ist, nur beschränkten Absatzkreis, konnte auch zur Zeit kaum genügend beschafft werden, da es an gutem gereinigten Rohmateriale fehlen soll.

Schliesslich noch einige Notizen über neuere medicinische Mittel. Die *Condurango-Rinde* hat zwar in Deutschland wenig Anhänger behalten, jedoch ist der Abzug nach den südlichen Ländern nicht unbedeutend und lässt vermuthen, dass dieses angebliche Heilmittel gegen Krebs u. Syphilis nicht so rasch von der Tagesordnung verschwinden wird, wie man nach den Feststellungen über den geringen medicinischen Werth desselben anfänglich glauben durfte. Uebrigens hat sich mit ziemlicher Bestimmtheit herausgestellt, dass die Micania Guaco (Condurango von Venezuela), welche zuerst von Dr. C. Ritter v. Scherzer in Wien als Condorango empfohlen wurde, intensiver auf die Verringerung der Krebsgeschwulst wirkt als die sogen. echte Condurango Mataperro. — Das *Apomorphin*, dieses merkwürdige, brechenerregende Zersetzungsproduct des Morphium, ist in letzter Zeit weniger begehrt gewesen. Medicinische Autoritäten erklärten, dass sie sich des Mittels nicht mehr bedienten, weil sich die Wirkungen noch zu sehr der Berechnung entziehen. — Trotz der mächtigen Reclame für das „nur echte" Extract der Fray Bentos Company hat das vor Jahren durch Gehe u. Co. eingeführte *australische Fleischextract* seinen Abnehmerkreis erhalten und erst neuerdings wieder ist von ganz competenter medicinischer Seite bestätigt worden, dass das australische Extract von allen das lichteste, also am vorsichtigsten gearbeitete ist und sich besonders von einigen Marken vortheilhaft unterscheidet, die in ihrem Aussehen sowohl als in ihrem Geruche an Bratensauce, d. i. an zu hohe Temperatur beim Eindampfen, erinnern. — Das *trockne Mehlextract* (Nahrung für Kinder und Reconvalescenten), welches Gehe u. Co. neuerdings darstellen, hat in der vergangenen heissen Jahreszeit wegen seiner Haltbarkeit, seiner Indisposition zur Säure- und Pilzbildung grosser Nachfrage aus allen Weltgegenden sich zu erfreuen gehabt, ebenso das *trockne Malzextract*. Beiden Extracten wird jetzt wegen ihrer grossen Voluminosität zu möglichster Raumersparniss, zu erzielender Gleichmässigkeit und minderer Hygroscopicität die Form eines groben Pulvers gegeben. — Für *Pepsin* hat der bisherige alleinige Fabrikant in Norddeutschland (Schering in Berlin) durch Eintritt einer Concurrenz sein Monopol verloren, wodurch es gelungen ist, die Preise herabzusetzen. (Deutsche Ind.-Ztg. 1872. 406.)

Ueber Ultramarin-Verfälschung, von E. Fürstenau. Seit einigen Jahren kommen im Handel Ultramarinsorten vor, welche bei ziemlicher Dunkelheit doch sehr billig verkauft werden; sie sind mit Weiss gemengt, obschon dies wenig bemerkbar ist. Reibt man aber eine kleine Probe mit dem Messer auf Papier und legt dann das verriebene Muster auf das ursprüngliche, so erscheint es als ein schmutziger heller Fleck, und dieses helle Pulver ist auch die eigentliche Farbe. Da dies ohne Probe nicht zu erkennen ist, so bemerkt der Käufer gewöhnlich erst beim Gebrauche, dass er mit diesen Sorten angeführt ist. Will man diese Sorten erzeugen, so nimmt man einen nicht allzu groben Ultramarin und siebt ihn, mit Weiss gemengt, zwei bis dreimal gut durch. Das anzuwendende Weiss muss die Eigenschaft haben, mit Wasser angefeuchtet durchscheinend zu werden und sich etwas in Wasser zu lösen; dies thut gemahlener krystallisirter schwefels. Kalk, also gemahlener Alabaster, Fasergyps, Marienglas. Das gut gesiebte Gemenge wird nun mittels einer ganz feinen Brause möglichst gleichmässig angefeuchtet und durchgeschaufelt, bis es sich eben in der Hand ballt und kein trocknes Pulver mehr zu sehen ist. Man lässt es nun 3—4 Stunden lang stehen, siebt dann die ganze Masse durch ein mittelfeines Sieb, bedeckt sie mit feuchten Tüchern und lässt sie 1—2 Tage lang stehen. Endlich trocknet man die Waare bei mässiger feuchter Wärme, je langsamer, desto besser. Das erhaltene Product ist noch körnig und muss durch einen Cylinderbeutel mit innerem beweglichen Chasseur gebeutelt, nicht auf einer Bürstmaschine durchgebürstet werden. Trocknen bei einer Temperatur, welche das aufgenommene Wasser nicht wieder vollständig entfernt, ist die Hauptsache; die Körnchen des Weiss müssen durchscheinend bleiben und der durch die Gypslösung sich anhängende feinste Ultramarinstaub soll nicht durch zu rauhes Sieben wieder vom Weiss abgerieben werden. Beachtet man diese Vorsichtsmaassregeln, so erhält man Gemenge vzn Weiss und Ultramarin, welche auf den ersten Anblick, im Verhältniss zu ihrem Preise, sehr vortheilhaft aussehen. Es ist daher jedem Verbraucher von Sorten im Preise von 12—18 Fl. sehr anzurathen, sich erst durch Zerreiben einer kleinen Probe den Ultramarin herzustellen, welcher den richtigen Werth der angebotenen Waare repräsentirt. (Pol. J. **205**. 180.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 3. **Chemisches Central-Blatt.** 15. Januar 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Sellmeier, Ueber die durch *Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen* und deren Rückwirkung auf die ersteren, besonders zur Erklärung der *Dispersion* und ihrer Anomalien. 2. Theil. (Pogg. Ann. **147**. 386. 525.)

J. Hervert, Ueber *transversal schwingende Flammen*. (Pogg. Ann. **147**. 590.)

Berger, Zur Abhandlung von Colley über das *Leidenfrost'sche Phänomen*. (Pogg. Ann. **147**. 474.)

Berger, Einige Bemerkungen zu dem Aufsatze von E. Budde (C.-Bl. 1871. 241) über den *Leidenfrost'schen Tropfen*. (Pogg. Ann. **147**. 472.)

R. Börnstein, Zur Theorie von *Ruhmkorff's Inductions-Apparat*. (Poggend. Ann. **147**. 481.)

S. Lemström, Auszug aus einem Aufsatze über den *Intensitäts-Verlauf der Volta-Inductionsströme*. (Pogg. Ann. **147**. 354.)

E. Ketteler, Ueber den Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen: *Die Aberration des Lichtes* in den anisotropen Mitteln. Erweiterung der Fresnel'schen Theorie. (Pogg. Ann. **147**. 404. 478.)

L. Lorenz, Bestimmung der *Wärmegrade in absolutem Maasse*. (Poggend. Ann. **147**. 429.)

S. Subic, Ueber die *Temperatur-Constante*. (Pogg. Ann. **147**. 452.)

J. Janouschek, Einige Beobachtungsweisen der *Luftschwingungen*. (Poggend. Ann. **147**. 468.)

F. Zöllner, Ueber das *spektroskopische Reversionsfernrohr*. (Pogg. Ann. **147**. 617.)

A. Wüllner, Ueber die *Spectra der Gase in Geissler'schen Röhren*. (Poggend. Ann. **147**. 321.)

2. Allgemeine Chemie.

F. C. Henrici, Ueber die Wirkung *fester Körper auf übersättigte Lösungen*. (Pogg. Ann. **147**. 555.)

3. Anorganische Chemie.

Loew, Verfahren zur *Darstellung von Ozon*. Dieses in den Ver.-Staaten von Nordamerika patentirte Verfahren beruht auf der bekannten Thatsache, dass, wenn Luft durch eine Flamme geblasen wird, sie sich zum Theil in Ozon umwandelt. Der Apparat des Erfinders, um diesen Process zu benutzen, besteht in einer Anzahl Bunsen'scher Brenner, welche in einer Reihe angebracht sind, und in eben so vielen horizontalen Röhren, die in einer gewissen Entfernung über den Brennern angeordnet sind; durch diese Röhren wird kalte

Luft gegen die Flamme geblasen. Den Röhren gegenüber wird eine Anzahl von Trichtern angebracht, um das sich anhäufende Ozon zu sammeln. (Pol. J. **206**. 421.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

L. Henry, Bemerkungen über das *Monochloraceton*. Vf. hat früher (C.-Bl. 1872. 261) dem zweifach salzsauren Glycid die Formel CH_2—CCl—CH_2Cl gegeben. Friedel und Silva haben seitdem nachgewiesen, dass das von Reboul erhaltene zweifach salzsaure Glycid vom Siedepunkte 101—102° ein Gemenge von zwei isomeren Körpern ist, von welchen der eine CH_3—CCl—CH_2Cl den Siedepunkt 94° und der andere $CHCl$—CH—CH_2Cl den Siedepunkt 106° hat. Vf. bemerkt ausdrücklich, dass sein Körper den Siedepunkt 97—98°, das spec. Gew. 1,22 und die Dampfdichte 3,88 (ber. 3,83) hatte, also seiner ganzen Menge nach oder doch wenigstens zum grössten Theile der Körper Friedel's von dem Siedepunkte 94° war, und dass er ihm übrigens auch dieselbe rationelle Formel gegeben habe wie Friedel. Ausserdem bemerkt er, dass er niemals zweifach salzsaures Glycid (durch Einwirkung von festem kaustischen Natron auf $C_3H_5Cl_3$) vom Siedepunkte 101—102°, wie er von Reboul angegeben ist, erhalten konnte. Der reine Körper, dessen Dampfdichte der Berechnung entsprach, ging grösstentheils immer bei der oben genannten Temperatur über. Man kann sich nicht wohl vorstellen, wie der bei 106° siedende Körper, dessen Formel CH_2Cl—CH—$CHCl$ ist, durch die Reaction Oppenheims mittels Schwefelsäure Monochloraceton geben sollte. Das Monochloraceton, welches auf diesem Wege erhalten wurde, hatte alle Eigenschaften des auf dem directen Wege dargestellten. Es siedete vollständig bei 118—120°, seine Dichtigkeit bei +12° war gleich 1,17; seine Dampfdichte, im Wasserdampfe bestimmt, war gleich 3,13 gefunden, während die Rechnung 3,19 verlangt. — Vf. berichtet ferner über folgende in Gemeinschaft mit **L. Bisschopinck** unternommene Versuche. Der *Brenztraubenalkohol*, CH_3—CO—CH_2OH, ist bis jetzt nur durch sein Chlorür und sein Bromür bekannt. Das sind das Monochloraceton und Monobromaceton, CH_3—CO—CH_2X. In der Absicht, den Alkohol selbst zu isoliren, haben die Vff. die gewöhnliche Methode befolgt. Das Monochloraceton reagirt leicht auf Kaliumacetat in alkoholischer Lösung; man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Durch Filtriren trennt man die braune alkoholische Flüssigkeit von dem gebildeten KCl, und man gewinnt dann leicht durch fractionirte Destillation den entstandenen Essigsäureäther CH_3—CO—$CH_2(C_2H_3O_2)$. Dieser Essigsäure-Brenztraubenäther bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von erfrischendem sauren Geruche und bitterem Geschmacke. Seine Dichtigkeit bei 11° ist gleich 1,053; er siedet unter dem Drucke von 745 Mmtr. gegen 175°. Dampfdichte 4,02 (ber. 4,00). Der Körper löst sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol und Aether; er ist unlöslich in Kaliumcarbonatlösung, auf welcher er schwimmt. Rein und frisch destillirt zeigt er neutrale Reaction; aber er wird rasch sauer an gewöhnlicher feuchter Luft und in Berührung mit Wasser. Phosphorpentachlorid greift ihn ziemlich lebhaft schon in der Kälte an, ohne Entwicklung von HCl, indem ohne Zweifel CH_3—CCl_2—CH_2—$C_2H_3O_2$ entsteht. — Die Vff. haben bis jetzt noch nicht mit Hülfe dieses Körpers auf den gewöhnlichen Wegen den Brenztraubenalkohol selbst erhalten können. Sie haben Anfangs ohne Erfolg festes Kaliumhydrat angewandt, das ihn aber leicht zerstört wie alle Essigsäureäther; dann Wasser allein, welches ihn in zugeschmolzener Röhre auch schnell bei 100—120° zersetzt. Der Acetonalkohol CH_3—CO—CH_2OH erleidet ohne Zweifel eine sehr rasche und leichte Veränderung: er geht leicht in die Säure, glatt oder unter Zersetzung, über. Man weiss übrigens, mit welcher Leichtigkeit das Monochloraceton, wie dies Linnemann gezeigt hat, sich in Säuren umwandelt, sowohl durch die Einwirkung von Wasser allein als von starken Basen. Zugleich bestätigen die Vff. die von verschiedenen Chemikern in der letzten Zeit über die Darstellung des Monochloracetons gemachten Angaben. Dasselbe wird leicht und in sehr beträchtlicher Menge durch directe Einwirkung von Chlor auf Aceton erhalten. (Ber. Chem. Ges. **5**. 965.)

C. Bischoff, Zur Kenntniss der *Chlorderivate des Acetons*. Nachträgliche Bemerkung zu der letzten Mittheilung des Vf's. (C.-Bl. 1872. 786), worin derselbe auf zwei ihm entgangene Mittheilungen von L. Glutz (C.-Bl. 1870. 258) und L. Glutz u. E. Fischer (C.-Bl. 1871. 567) Bezug nimmt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 963.)

L. Henry, Ueber *Aethyloxy-Oxalylchloür*. Vf. theilt mit, dass er durch Einwirkung von Zinkäthyl auf den genannten Körper (unter Entwicklung von Deutylen) und Behandlung des Productes mit Wasser das *Diäthylglykollat des Aethyls* C_2H_5O—CO—$C{=}(C_2H_5)_2OH$ erhalten habe. Dies ist derselbe Körper, der von Frankland und Duppa unter dem Namen Aethylleucat oder Diäthyloxalsäure-Aethyläther beschrieben ist und von ihnen durch Einwirkung von Oxalsäureäther auf Zinkäthyl oder auf Jodäthyl bei Gegenwart von metallischem Zink erhalten wurde. — Ferner macht Vf. einige Bemerkungen zu der Mittheilung von Ossikowsky und Barbaglia (C.-Bl. 1872. 643). (Ber. Chem. Ges. **5**. 949.)

L. Henry, Ueber den *Cyan-Kohlensäureäther*. Vf. will durch Citate aus früheren

Untersuchungen darthun, dass der von Weddige entdeckte Cyan-Kohlensäureäther „mit in dem Rahmen seiner Forschungen und seiner Studien lag". (Ber. Chem. Ges. 5. 946.)

E. Mylius, Ueber *Kohlensäure- und Sulphokohlensäurederivate des Isobutylalkohols* Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt:

Isobutylchlorkohlensäureäther, $\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\Cl\end{matrix}>\Theta\Theta$, Isobutylurethan, $\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\NH_2\end{matrix}>\Theta\Theta$,

Phenylbutylurethan, $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}\Theta\Theta$, Toluylcarbaminsäurebutyläther, $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\\left.\begin{matrix}\Theta_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}\Theta\Theta$,

Butylxanthonsaures Kalium, $\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\KaS\end{matrix}>\Theta S$, Butylxanthonsaures Natrium, $\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\NaS\end{matrix}>\Theta S$,

Butylxanthonsaurer Alkohol, $\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\\Theta_2H_5S\end{matrix}>\Theta S$, Butylxanthons. Butyläther, $\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\\Theta_4H_9S\end{matrix}>\Theta S$,

Butylxanthons. Amyläther, $\begin{matrix}\Theta_4H_9N\\\Theta_5H_{11}S\end{matrix}>\Theta S$, Butyldioxysulphocarbonat, $\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta-\Theta S\\\Theta_4H_9\Theta-\Theta S\end{matrix}>S_2$,

Halbgeschwefeltes Butylurethan, $\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\NH_2\end{matrix}>\Theta S$,

Halbgeschwefeltes Phenylbutylurethan, $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\Theta\\N\left\{\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}\Theta S$.

Er wird später eine Fortsetzung dieser Untersuchungen liefern und hofft bald über die gelungene Darstellung der Chlorkohlensäure-, Kohlensäure- und Sulphokohlensäurederivate, welche sich direct vom Butylmerkaptan ableiten, Mittheilung machen zu können. (Ber. Chem. Ges. 5. 972.)

Jul. Thomsen, Ueber *die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure.* Discussion und Widerlegung der von Berthelot in den Ann. chim. phys. [4] **18.** 24 über diesen Gegenstand aufgestellten Ansichten. Vf. kommt zu dem Resultate, dass das thermische Verhalten der Ameisensäure keine Anomalien darbietet; dass die Bildung der Säure aus Kohlenoxyd und Wasser, ebenso wie aus Wasserstoff und Kohlensäure, selbst ohne Mitwirkung von Natronhydrat, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein wird; dass die Zersetzungserscheinungen ebenfalls keine Anomalie darbieten und dass die von Berthelot berechneten Zahlenwerthe durchaus falsch sind. (Ber. Chem. Ges. 5. 957.)

E. Mylius, Beitrag zur Kenntniss des *Butylsulphhydrates.* Nach einer älteren Angabe von Human (C.-Bl. 1855. 720) soll durch Einwirkung von Salpeters. auf Isobutylmerkaptan ein in Wasser unlösliches Oel entstehen, während doch eine Sulphosäure entstehen müsste. Eine Wiederholung der Versuche hat den Vf. gelehrt, dass in der That geringe Mengen eines öligen Körpers gebildet werden, dass aber das Hauptproduct in ganz normaler Weise die *Isobutylsulphosäure*, $\Theta_4H_9(S\Theta_2)H\Theta$, ist. Die Salze der Säure zeichnen sich sämmtlich durch ausserordentliche Löslichkeit aus. Sie lassen sich leicht durch Sättigung der freien Säure mittels der betreffenden Basen, oder durch doppelte Zersetzung des Baryt- oder Silbersalzes erhalten. Es wurden dargestellt: das Silbersalz, das Bariumsalz, das Bleisalz und das Kupfersalz. (Ber. Chem. Ges. 5. 978.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

R. Fittig, Ueber die *Metatoluylsäure.* Zur Darstellung dieser Säure wählte Vf. die Weinsäure. **Böttinger** ist seit längerer Zeit in des Vf's. Laboratorium mit dem Studium der Brenztraubensäure und deren Umwandlung in Uvitinsäure beschäftigt. Bei dieser Arbeit hatte er eine ziemliche Quantität von *Uvitinsäure* auf die von Finckh beschriebene Weise gewonnen. Es stand zu erwarten, dass, wenn es gelänge, dieser Säure ein Mol. Kohlensäure zu entziehen, reine Metatoluylsäure entstehen würde. Böttinger hat gefunden, dass diese Umwandlung, ähnlich wie die der Phtalsäure in Benzoës., stattfindet, wenn man 1 Mol. des Calciumsalzes der Uvitins. mit etwas mehr als 1 Mol. Kalkhydrat innig gemengt, in einem Bleibade mehrere Stunden erhitzt. Es muss dabei ziemlich stark erhitzt werden, denn bei der Schmelztemperatur des Bleies findet die Umwandlung noch nicht statt. Aus der Masse wurde die *Toluylsäure* auf die gewöhnliche Weise, durch Lösen in Säure, Destillation mit den Wasserdämpfen etc. rein abgeschieden. Die so erhaltene Säure war in Wasser beträchtlich leichter löslich als das paratoluyls. Salz. — Die Metatoluyls. wurde von Ahrens zuerst dargestellt und ihr Schmelzp. auf 90—93° bestimmt. Tawildarow giebt später 85° und Wurtz 90° an. Der Vf. hat, um diese Widersprüche aufzuklären, von **W. Ramsay** Ahrens' Versuche wiederholen lassen und die Angaben zwar bestätigt gefunden, indem er aus einem in schönen Krystallen erhaltenen Calciumsalze in der That eine bei 92° schmelzende Säure erhielt. Als man jedoch die Säure nochmals in Alkohol löste, um bessere Krystalle zu erhalten, schieden sich zwei fast ganz verschiedenartige Krystalle, Drusen von matten Nadeln und glänzende, durchsichtige, anscheinend monokline Krystalle ab, die sich

leicht mechanisch durch Auslesen von einander trennen liessen. Die ersteren waren reine Paratoluylsäure, die letzteren schmolzen genau bei 105°, also bei derselben Temperatur wie die aus Weinsäure bereitete Metatoluylsäure. Es folgt hieraus, dass das schön krystallisirte Calciumsalz doch noch ein Gemenge von zwei Salzen war und dass man auch bei organischen Verbindungen nicht berechtigt ist, daraus, dass ein Körper in grossen schönen Krystallen erhalten wurde, den Rückschluss zu machen, dass man es mit einem chemischen Individuum, und nicht mit einem Gemenge zu thun hat.

Vf. theilt ferner eine Beobachtung von **Böttinger** über die *Brenztraubensäure* mit. Nach Fincke soll der Niederschlag, den man mit Barytwasser in einer Lösung von Brenztraubensäure erhält, basisch-brenztraubensaures Barium sein und diesem Salze eine Säure $C_9H_{12}O_9$ ($= 3(C_3H_4O_3)$) zu Grunde liegen. Diese Angabe ist nicht richtig. Vielmehr besteht die erste Einwirkung des Barythydrates auf die Brenztraubens. darin, dass sich zwei Moleküle dieser Säure unter Aufnahme der Elemente von einem Moleküle Wasser vereinigen $2(C_3H_4O_3) + H_2O = C_6H_{10}O_7$ und der neuen Säure kann nicht wohl eine andere Constitutionsformel als

```
CO.OH      CO.OH
|          |
CH2.OH     CH2.OH
|          |
CH2.—O—CH2
```

zukommen. Vff. nennen dieselbe *Hydruvinsäure*, welche demnach zu der Brenztraubensäure in derselben Beziehung steht, wie der Diäthylenalkohol zu dem Aethylenoxyd. Sie werden später ausführlich über diese Versuche berichten, und erwähnen vorläufig nur, dass die von Wichelhaus für die Brenztraubensäure angenommene Formel $CH_3.CO.CO.OH$ hierdurch in Frage gestellt ist. (Ber. Chem. Ges. 5. 954.)

Ar. Behr, Ueber *Schwefelbenzophenon* und ein Product der Destillation des benzoësauren Baryts. Diese Verbindung $C_{13}H_{10}S$ wird leicht durch Einwirkung von alkoholischem HKS auf das Chlorid des Benzophenons erhalten. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig schneeweisse, zu Kugeln gruppirte, feine Nadeln. Von Oxydationsmitteln wird das Schwefelbenzophenon leicht angegriffen, doch vermag es nicht Sauerstoff aufzunehmen; der Schwefel wird eliminirt und Benzophenon zurückgebildet. Eine ähnliche Unbeständigkeit zeigt der Körper in höherer Temperatur. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird er intensiv blau. Steigert man die Temperatur zum Sieden, so ändert sich, während H_2S entweicht, die Farbe in schmutzig grün. Bei der Destillation geht wenig eines stinkenden Oeles über, der Rest des Destillates erstarrt noch bei hoher Temperatur im Retortenhals, die Hauptmenge jedoch wird verkohlt. Der krystallinische Körper erwies sich nach dem Schmelzpunkte und seinen sonstigen Eigenschaften als *Tetraphenyläthylen.*

Vf. erwähnt in Bezug auf die Mittheilung von Kekulé u. Franchimont (C.-Bl. 1872. 803), dass er bei der Bereitung von Benzophenon durch Destillation von benzoës. Kalke aus den letzten Theilen des Destillates *Anthracen* isolirt habe. — Ein Kohlenwasserstoff, der, wie es scheint, mit dem von Kekulé u. Franchimont erwähnten identisch ist, entsteht in verhältnissmässig reichlicher Menge bei der Destillation des benzoës. Baryts. Die Analyse desselben, sowie die seines Bromsubstitutionsproductes führte zu Zahlen, welche nur wenig von der Formel $C_{25}H_{20}$, derjenigen des *Tetraphenylmethans* differiren. Die Bildung dieses Körpers war dem Vf. bei der trocknen Destillation des Kalk- oder Barytsalzes der Benzoës., wo Benzophenon und Benzol im Entstehungszustande zusammen treffen (das letztere tritt immer auch ohne Zusatz von Aetzkalk auf) wahrscheinlich: $(C_6H_5)_2CO + 2C_6H_6 = H_2O + C(C_6H_5)_4$. Vf. versuchte die Darstellung auf anderem Wege, durch Behandeln von $(C_6H_5)_2CCl_2$ und C_6H_5Br mit Natrium, sowie durch Durchleiten von Benzophenon mit Benzol durch glühende Röhren, jedoch vergeblich. Die von Kekulé u. Franchimont in Aussicht gestellte Synthese dieses Körpers aus Benzophenonchlorid und Quecksilberdiphenyl wird über des Vf's. Vermuthung entscheiden. (Ber. Chem. Ges. 5. 970.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

M. Jaffé, *Ursprung des Indicans im Harne.* Einer Beobachtung des Vf's. zu Folge treten nach subcutanen Injectionen von Indol (nach Baeyer's Methode bereitet) im Harne bedeutende Mengen von Indican auf. Die Ausscheidung beginnt schon wenige Stunden nach der Einspritzung und ist in der Regel innerhalb 24 Stunden beendigt. Da, wie Kühne gezeigt hat, das Indol zu den Producten der Pankreasverdauung im Darmcanale gehört, so scheint nunmehr die früher schon von Jaffé ausgesprochene Vermuthung, dass der Indicangehalt des Harnes zum Theil wenigstens aus dieser Quelle stammt, thatsächlich begründet. Das Indol des Darmcanals wird grösstentheils mit den Faeces entleert und ertheilt diesen ihren charakteristischen Geruch; ein geringer Theil wird resorbirt, um unter Paarung mit einer zuckerartigen Substanz als Indican im Harne wieder zu erscheinen. Ist eine Indolausscheidung mit den Excrementen verhindert, z. B. durch Abschnürung des Darmes, so wird man eine reichlichere Resorption dieser Substanz erwarten dürfen. Dem entsprechend fand Jaffé denn auch bei einem tödtlich verlaufenen Falle von Ileus (Incarceration des Dünn-

darmes) bis zum Tode so kolossale Indicanmengen im Harne, wie er sie früher bei keiner anderen Affection, ja kaum im Pferdeharne, beobachtet hat. (Ueber die *Auffindung vom Indican im Harne* nach JAFFÉ's Methode s. Ztschr. anal. Chem. **10.** 126.) (C.-Bl. f. medicin. Wissenschaft. 1872. 2; Ztschr. anal. Chem. **11.** 358.)

7. Analytische Chemie.

E. Salkowski, *Abscheidung der Carbolsäure aus dem Harne.* Aus ihrer wässrigen Lösung geht die Carbolsäure beim Schütteln mit Aether zum grössten Theil in diesen über und bleibt beim Abdestilliren des Aethers zum grössten Theil zurück, aber wieder nur zum Theil; ein Theil, wiewohl nur Spuren, geht mit den Aetherdämpfen über. Man kann sich davon überzeugen, wenn man den abdestillirten Aether mit etwas Kalilauge schüttelt und nochmals destillirt, die Carbols. lässt sich dann im alkalischen Rückstande nachweisen. Daher darf man auch den abdestillirten Aether nicht wieder zum Nachweis benutzen, sondern muss ihn vorher mit Kalilauge schütteln und nochmals abdestilliren. Beim Harne operirt daher SALKOWSKI, wie folgt: Der Harn wird mit Weinsäure stark angesäuert, über freiem Feuer ca. die Hälfte abdestillirt, das Destillat zweimal mit dem mehrfachen Volum Aether geschüttelt, dieser abdestillirt, der Rückstand in einigen C.-C. Wasser gelöst, wenn nöthig filtrirt und damit die Lex'sche Reaction angestellt. In 200 C.-C. normalem Harne kann man nach diesem Verfahren die Carbolsäure nicht nachweisen. Bei einem Gehalte von $^1/_{2000}$ (also in 200 C.-C. Harn 0,1) erhielt S. eine sehr intensive Blaufärbung; Spuren von Reaction sogar im ersten Destillate. Bei einem Gehalte von $^1/_{4000}$ war die Blaufärbung auch noch ziemlich stark. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 359.)

E. Külz, *Quantitative Bestimmung der Harnsäure im diabetischen Harne.* Vf. benutzte zu seinen Untersuchungen die schon früher von NAUNYN u. RIESS vorgeschlagene Methode mit bestem Erfolg. Der Harn wurde in einem grossen Glasgefässe gesammelt. Das Gefäss wurde verdeckt gehalten, stand in Eis und um jede Gährung zu verhüten, wurden 1—2 C.-C. Kreosotwasser hinzugefügt. Diese Vorsicht war um so nothwendiger, da die bei der Gährung auftretende Säurebildung möglicherweise ein Harnsäuresediment bedingen konnte. Der Harn von 24 Stunden wurde, bevor er zur Analyse verwandt wurde, obgleich er völlig klar war, filtrirt. Da es wesentlich ist, dass der durch neutrales essigs Blei erzeugte Niederschlag möglichst rasch abfiltrirt wird, so verwandte KÜLZ statt 500 C.-C., wie NAUNYN u. RIESS, 1000 C.-C., fällte sie mit Bleizucker aus (80 C.-C. Bleizuckerlösung genügten dazu) und filtrirte durch ein Faltenfilter. 540 C.-C. des Filtrates entsprechen somit 500 C.-C. Harn. Das Filtrat wurde nun mit einer conc. Lösung von essigs. Quecksilberoxyd so lange versetzt, bis in einer abfiltrirten Probe kein Niederschlag mehr entstand. Es ist in diesem Falle durchaus nothwendig, in einer abfiltrirten Probe zuzusehen, ob nach Quecksilbersalz noch Fällung entsteht, da man sonst Täuschungen ausgesetzt ist. Dieser Niederschlag färbte sich nie rosenroth, auch nicht nach dem Stehen, womit Vf. selbstverständlich die Angabe von NAUNYN u. RIESS nicht bezweifeln will. Das essigs. Quecksilberoxyd stellt man am besten sich selbst dar. Zur Darstellung rührt man in einer Reibschale gefälltes gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd mit Wasser zu einem mässig dicken Brei an, den man in ein zur Hälfte mit Essigs. von 25—30 p. c. gefülltes, erwärmtes Kölbchen so lange einträgt, als noch eine Auflösung stattfindet. Der Quecksilberniederschlag des diabetischen Harnes wurde nun nach 24-stündigem Stehen abfiltrirt, mässig ausgewaschen und möglichst gut mittels einer Feder heruntergenommen. Das Filter wurde in den Kolben, worin der Quecksilberniederschlag zersetzt werden sollte, hineingespült und durch Schütteln zerfasert. Dies erschien deshalb geboten, da der Quecksilberniederschlag dem Filter krystallnisch anhaftete und durch blosses Abspritzen mit Wasser nicht genügend entfernt werden konnte. Besondere Sorgfalt muss auf das Auskochen des Schwefelquecksilbers verwandt werden, da es eine grosse Oberflächenattraction besitzt. Dasselbe wurde 6 mal wiederholt. Hierbei hebt Vf. hervor, dass die Harnsäure nicht selten krystallinisch an der Wand des Kolbens sich ausgeschieden hatte. Vf. setzte daher 2—3 C.-C. einer Lösung von kohlens. Natron zur besseren Lösung der auskrystallisirten Harnsäur zu. Vor dem Zusatze von Kalilauge ist jedoch zu warnen, da sonst braune schmierige Massen mit durchs Filter gehen, welche die später abgeschiedene Harnsäure verunreinigen und sich nicht davon trennen lassen. Das Filtrat betrug in allen Fällen mindestens 300 C.-C., was bei dem häufigen Auskochen so voluminöser Niederschläge von Schwefelquecksilber gar nicht zu verwundern ist. Vf. engte es daher auf den fünften Theil etwa ein, filtrirte nochmals, da beim Einengen noch nachträglich Trübung entstanden war und versetzte nun mit conc. Salzsäure. Alle weiteren Manipulationen geschahen in bekannter Weise. (Aus der Inaugural-Dissertation d. Vf's. durch Ztschr. anal. Chem. **11.** 357.)

J. Seegen, Zur qualitativen *Prüfung des Harnes auf Zucker.* Filtrirt man einen schwach zuckerhaltigen Harn bis zur vollständigen Entfärbung wiederholt (4—5 mal) durch Thierkohle, so giebt das wasserhelle Filtrat eine ungleich bessere Zuckerreaction mit Fehling'scher Lösung als der ursprüngliche Harn; immerhin aber ist die durch kleine

Zuckermengen bewirkte Reduction lange nicht so charakteristisch wie durch eine gleich schwache wässrige Zuckerlösung. Es sind also offenbar auch in dem vollständig entfärbten Harne noch die Ausfällung des Kupferoxyduls hemmende Bestandtheile vorhanden. Die Reduction wird dagegen eine sehr charakteristische, wenn nach vollendeter Filtration die auf dem Filter befindliche Kohle mit wenig destillirtem Wasser gewaschen und das Waschwasser zur Probe benutzt wird. Dieses Waschwasser ist bei manchen zuckerhaltigen Harnen der Trommer'schen Probe gegenüher ebenso empfindlich, wie eine wässrige Zuckerlösung. Bei sehr gefärbten Harnen, mit hohem sp. Gewichte, ist die Reaction in dem ersten Waschwasser der Kohle meistens nicht so empfindlich. S. beobachtete aber, dass in diesen Fällen das zweite und dritte Waschwasser eine viel charakteristischere Reaction gab als das erste. Directe quantitativ ausgeführte Versuche lieferten endlich den schlagenden Beweis, dass reine Thierkohle beträchtliche Mengen von Zucker zurückhält, welche weder durch kaltes noch durch heisses Wasser ausgewaschen werden können. Kohle darf also nicht benutzt werden, wenn es sich um eine genaue quantitative Zuckerbestimmung handelt. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 355.)

E. Külz, *Bestimmung des Schwefels bez. der Taurocholsäure* in der Galle. Die Schwefelbestimmung führt Vf. nach der Methode von Carius aus. Um jede Verunreinigung zu vermeiden, wurde die Galle mittels Trokar aus der Blase in ein Becherglas abgelassen und in flüssiger Form zu den Bestimmungen verwandt. Mittels einer feinen ausgezogenen Pipette wurde sie aus dem Becherglase eingesogen und so in ein Analysenröhrchen gebracht. Das Röhrchen wurde in ein hergerichtetes Einschmelzrohr, welches $1^1/_2$—2 Grm. Salpetersäurehydrat (sp. Gew. 1,5) enthielt, gebracht. Das Rohr wurde zugeschmolzen, in eine dickwandige Capillare ausgezogen und 2 Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit im Rohre durch salpetrige Säure blau bis blaugrün gefärbt. Vor dem Aufblasen muss man, um keinen Verlust zu erleidne, die im Capillarrohr befindliche Flüssigkeit durch gelindes Erhitzen austreiben. Die in ein Bechergläschen gespülte Flüssigkeit wurde, um die Salpetersäure zu zerstören, mit conc. Salzs. versetzt und abgedampft. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen conc. Salzs. nochmals zur Trockne gebracht; dann mit Wasser aufgenommen, von den geringen Spuren ausgeschiedener Kieselsäure abfiltrirt, das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbarium gefällt. Die Fehlerquelle, auf welche Tollens und Linnemann aufmerksam gemacht haben, kann nur bei Chlorbestimmungen ins Gewicht fallen. Aus den mitgetheilten Bestimmungen resp. Controlbestimmungen ergiebt sich, dass die Fehlergrenze zwischen 5—10 p. c. der Gesammtmenge des Schwefels schwankt. Diese nicht unbedeutende Differenz kann nicht der Methode an sich, sondern nur dem Umstande zugeschrieben werden, dass verhältnissmässig nur sehr geringe Mengen Galle zur Analyse verwandt wurden. Eine Bestimmung der festen Bestandtheile der Ochsengalle, in welcher der Schwefel bestimmt wurde, ergab, dass sie nur 6—8 p. c. enthielt. Daraus wird zur Genüge esichtlich, wie wenig Substanz in der That zu den Bestimmungen angewandt wurde. Zur Erzielung möglichst gut stimmender Resultate wird es sich daher empfehlen, die getrocknete Galle zur Analyse zu verwenden. Zur Trocknung der Galle wird sich am besten ein Porcellanschiffchen eignen, das dann anstatt des zu diesen Bestimmungen benutzten Analysenröhrchens in das Einschmelzrohr gebracht wird. Da das Trocknen der Galle immerhin mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so wird man gut thun, die flüssige Galle schichtweise in das Porcellanschiffchen einzutragen und die einzelnen Schichten nach und nach zu trocknen, bis man eine zur Analyse ausreichende Menge trockener Galle hat. Da man bei dieser Gelegenheit zugleich die festen Bestandtheile der Galle bestimmen kann, so braucht man durch die Anwendung von trockener Galle nur verhältnissmässig wenig Zeit mehr zur Ausführung einer solchen Bestimmung.

Zur Bestimmung der Taurocholsäure und Glykocholsäure möchte Külz folgenden verhältnissmässig einfachen und sicheren Weg einschlagen, dessen er sich bei seinen weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand bedienen wird. Man bestimmt zunächst die festen Bestandtheile der Galle, sodann in einer bestimmten Quantität flüssiger Galle die gallensauren Alkalien zusammen nach dem von Hoppe angegebenen Verfahren, darauf in einer kleinen Portion der so erhaltenen gallensauren Alkalien den Schwefelgehalt nach der oben angegebenen Methode. Aus dem Schwefelgehalte liesse sich der Gehalt an taurochols. und indirect an glykochols. Salze berechnen. Zur Controle bestimmt man in der getrockneten Galle den Schwefelgehalt und berechnet daraus ebenfalls den Gehalt an taurochols. Salze. Wird ein Plus in letzterem Falle gefunden, so sind zwei Möglichkeiten denkbar: entweder befindet sich in der Galle noch ein schwefelhaltiger Stoff, der durch Alkohol abgeschieden wird, oder es sind nicht alle gallens. Alkalien nach dem Hoppe'schen Verfahren abgeschieden. Als eine weitere Controle könnte eine Alkalienbestimmung der abgeschiedenen gallensauren Salze dienen. (Reichert's und du Bois-Reymond's Arch. 1872. 98; Zeitschr. anal. Chem. **11.** 353).

8. Technische Chemie.

Debray, Ueber Wiesnegg's *Gasschmelzofen* zur Bijouterie- u. Klein-Bronzewaaren-Fabrication. (Pol. J. **206**. 360.)

A. Mühl, *Eisbereitungsmaschine.* (Kälteerzeugung durch Verdunstung von Aether.) (Pol. C.-Bl. **26**. 1486.)

H. D. Plimsoll, Eine neue *Sicherheitslampe.* Diese Lampe giebt besseres Licht als irgend eine der älteren Sicherheitslampen und gewährt zugleich einen solchen Schutz gegen schlagende Wetter, dass die dadurch erlangte Sicherheit als vollkommen betrachtet werden kann, weil eine Explosion der Gase innerhalb der Lampe einer solchen ausserhalb derselben vorher gehen muss, dadurch aber das Licht ausgelöscht wird, bevor die letztere erfolgen kann. Durch den oberen Theil der Lampe können keine Wetter oder Gase eindringen, ohne mit der Flamme in Berührung zu kommen. Bei guten Wettern ist das Licht der Lampe hell, verliert aber bei schlechten Wettern seinen Glanz, indem die Flamme länger wird; sobald genügende schlagende Wetter vorhanden sind, um gefährlich zu werden, erfolgt eine Explosion innerhalb der Lampe und das Licht erlischt sofort. Ferner kann man, sobald die Lampe angezündet ist, nicht mehr zu dem Lichte gelangen, ohne solches dabei auszulöschen. Dies scheint aber auch wohl Alles zu sein, was man von der Sicherheitslampe verlangen kann, wenn sich in der Praxis bewährt, was die Theorie verspricht und was sich bei Versuchen unter erschwerenden Umständen, welche von Bergleuten von bewährter Einsicht und vierzigjähriger verantwortlicher Thätigkeit auf den Gruben der Reviere von Barnsley und St. Helena ausgeführt worden sind, bestätigt hat. Wie fast alle werthvollen Erfindungen, zeichnet sich auch diese Lampe durch Einfachheit der Construction aus. Am Boden derselben befindet sich eine durch eine von sehr kleinen Löchern durchbrochene Metallplatte geschützte Luftkammer von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, deren oberer Rand den Lampendocht enge umschliesst, so dass die Luft nur auf diesem Wege zu dem Dochte gelangen kann, und jedes so zur Lampe gelangende Luft- oder Gastheilchen in unmittelbare Berührung mit der Flamme kommen muss. In der Mitte der Luftkammer befindet sich der Oelbehälter und der Raum zwischen der Aussenfläche des letzteren und der inneren Fläche der Luftkammer beträgt nur $^1/_8$ Zoll, so dass darin, wie Plimsoll mit Recht behauptet, keine explosive Flamme existiren kann. Sollte dies dennoch zu befürchten stehen, so würde es leicht sein, der Lichtflamme die zum Brennen nöthige Luftmenge zuzuführen, indem man die Luftkammer in sechs oder acht von einander getrennte Räume theilt und den Luftzutritt nur abwechselnd durch einen um den anderen dieser Räume bewirkt, also die Hälfte derselben verschliesst. Strömen aber schlagende Wetter durch die Oeffnungen in der Metallplatte ein, so gelangen sie unmittelbar an das brennende Licht, explodiren an demselben und treiben die entzündeten Gase nach allen Richtungen hin. Es kann sich jedoch keine hinreichende Menge dieser entzündeten Gase bilden, um den oberen Theil des mit eingekitteten Gläsern versehenen Cylinders zu gefährden, und nur das Hervordringen der entzündeten Gase durch die Oeffnungen, durch welche die Wetter eingetreten sind, könnte gefährlich werden, was jedoch dadurch unmöglich wird, dass die Flamme in der Luftkammer, sowohl wegen des beschränkten Raumes dieser letzteren, als auch wegen der Dichtigkeit der Gase sogleich erlöschen muss. Für den Fall, dass diese Vorsicht nicht für genügend erachtet werden möchte, hat Pl. noch eine andere Vorrichtung angegeben, welche genügend erscheint, die Gefahr auch in den unsichersten Gruben zu beseitigen. Er verbindet nämlich die Luftkammer der Lampe mittels einer Haube und eines biegsamen Rohres mit einem aus einem Beutel oder einem anderen Gefässe bestehenden Reservoir guter Luft, welche zur Speisung der Lampe dient. Das Licht muss daher erlöschen, sobald das Reservoir geleert ist, oder auch, wenn etwa an der Oeffnung, durch welche die Rückstände der Verbrennung ausziehen, ein nach unten gerichteter Luftzug eintreten sollte, weil in letzterem Falle die Flamme in dem engen Durchgange der Luftkammer keine genügende Nahrung zu ihrer Erhaltung findet und sogleich erlöschen muss. Pl. behauptet daher, dass diese Lampe selbst in solchen Grubenbauen mit Sicherheit zu gebrauchen ist, in welchen Niemand ohne Taucherhelm und Luftzuführung aus einem ähnlichen Reservoir, wie das zur Speisung seiner Lampe benutzte oder ohne Luftzuführungsrohr und Druckpumpe zu athmen vermag.

Nach einem gutachtlichen Berichte von Uley von Wombwell Main Colliery u. Hopton von St. Helens bestehen die Vortheile der neuen Lampe in Folgendem:

1. Die Lampe ist sehr empfindlich gegen Gase. 2. Sobald eine Explosion in der Lampe stattfindet, erlischt dieselbe dadurch augenblicklich. Es ist also nicht zu befürchten, dass sie rothglühend werde. 3. Beim Abschrauben des Lampencylinders erlischt das Licht, so dass die Bergleute weder eine Lampe an der anderen anzünden, noch das brennende Licht frei machen können. 4. Sie giebt ein helleres und reineres Licht, weil die Flamme durch keinen Gazecylinder geschützt zu werden braucht, und das bessere Licht wird als eine willkommene Gabe betrachtet werden, weil die Bergleute dadurch die zu gewinnende Stein-

kohle besser sehen und reiner gewinnen können. 5. Der Wetterzug mag so stark als möglich sein, ohne die Lampe auslöschen zu können, weshalb auch die durch das Wiederanzünden ausgelöschter Lampen entstehende Gefahr bei dem Gebrauche dieser Lampe vermindert ist. 6. Bei einer innerhalb der Lampe erfolgenden Explosion kann die Flamme durch den Luftzug, wie stark derselbe auch immer sein möge, nicht nach aussen geführt werden, wodurch also eine andere Gefahr beseitigt ist.

Es sind indessen auch schon andere, weniger günstige Urtheile über die neue selbsterlöschende Sicherheitslampe von Plimsoll in der englischen Presse laut geworden, welche dieselbe als eine blosse Modification der Stephenson'schen Lampe, und das Princip, auf welchem ihre Construction beruht, zwar als gut bezeichnen, dagegen aber für gewisse Steinkohlengruben einen grossen Mangel darin erblicken, dass bei dem Gebrauche dieser Lampe die Bergleute in dem gefährlichsten Augenblicke im Dunkeln gelassen werden. Aus diesem Grunde hat die Stephenson'sche Lampe daher auch nur auf einem Theile der englischen Steinkohlengruben Eingang gefunden, während auf vielen anderen die Davy'sche Sicherheitslampe allein im Gebrauche geblieben ist und auch unbedingt diesen Vorzug verdienen dürfte, vorausgesetzt, dass sie von tadelloser Arbeit und gutem Materiale, wie z. B. jene von Abbot in Gateshead oder von Watson in New-Castle ist. Unter allen Umständen verdient die Davy'sche Sicherheitslampe den Vorzug bei der vorgängigen Untersuchung der Grubenbaue vor dem Anfange der Schichten durch die dazu gewählten Bergleute, da es sehr gefährlich ist, diese Bergleute der für sie verlockenden Versuchung auszusetzen, eine erloschene Lampe wieder anzuzünden, welchem sogar manche Aufseher nur schwer zu widerstehen vermögen. (Oesterr. Ztschr. **20.** 411.)

W. Helbig, Ueber ein neues Verfahren bei der Darstellung *kaustischer Soda*. Es ist bekannt, dass der grösste Theil der in den Sodafabriken erzeugten kaustischen Soda aus den beim Versieden der rohen Sodalaugen restirenden Mutterlaugen gewonnen wird. Diese Mutterlaugen sowie auch die aus Sodalaugen mittels Aetzkalk hergestellten ätzenden Laugen enthalten neben Aetznatron, kohlens. Natron etc. und Cyanverbindungen, hauptsächlich noch Schwefelverbindungen, welche letztere besonders zu beseitigen sind, um aus diesen Laugen eine verkäufliche Waare zu erzielen. Zu diesem Zwecke benutzte man früher mit Erfolg nur den Salpeter, welchen man zusetzte und der bei der geeigneten Temperatur das Schwefelnatrium zu Glaubersalz oxydirt, welches nicht nachtheilig erscheint. Die Verfahrungsarten, um den Schwefel aus den Laugen durch Anwendung von Metalloxyden zu entfernen, gaben keine für die Praxis genügenden Resultate bezüglich des Erfolges und Kostenpunktes, und haben sich deshalb auch keiner dauernden Anwendung erfreuen können. Auch das Verfahren, im ersten Stadium des Eindampfens der Laugen, so lange diese noch nicht dickflüssig geworden sind, Luft einzublasen, um den Schwefel zu oxydiren und die Verdampfung zu befördern, giebt keine genügenden Resultate; die Oxydation ist eine sehr langsame und unvollständige. Bei dem neuen vom Vf. eingeführten Verfahren ging er gegen das zuletzt erwähnte einen Schritt weiter, indem er die Luft nicht in die Laugen, sondern erst in die im rothglühenden Flusse befindliche Masse leitet. Dieses Verfahren ist einfach und sicher, und wird in folgender Art ausgeführt:

Die ätzenden Laugen werden wie sie sind in den nämlichen Apparaten, d. h. in gusseisernen Kesseln, wie bisher eingedampft. Hierbei tritt nun zunächst ein Concentrationsgrad ein, wobei sich die in den Laugen enthaltenen Cyanverbindungen unter Aufschäumen und Ammoniakentwickelung, sowie Abscheidung von Graphit zersetzen; dann fällt der Schaum und der Inhalt des Kessels wird dickflüssig. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so feuert man stärker, bringt die Masse zum Rothglühen, wobei sie dünnflüssiger wird, und bedeckt den Kessel mit einem Blechdeckel, welcher in der Mitte einen kleinen Blechkamin trägt und daneben eine Oeffnung hat zur Aufnahme eines Eisenrohres, das bis auf den Boden des Kessels hinabreicht und durch welches nun mittels einer Pumpe Luft in die geschmolzene Masse getrieben wird. Der ausgeschiedene Graphit schwimmt hierbei auf der Oberfläche und kann abgeschöpft werden, oder man lässt ihn, was wohl allgemein auch geschieht, mit verbrennen, da er in Folge seiner krystallinischen Beschaffenheit wenig Deckkraft besitzt und z. B. zur Bleistiftfabrication nicht zu gebrauchen ist. Die Oxydation der Schwefelverbindungen beginnt sofort und wird durch zeitweise genommene Proben nach dem Aussehen controllirt. Das Einblasen der Luft erfolgt so stark, dass die Masse in starkes Wallen kommt, und wird fortgesetzt bis fast aller Schwefel oxydirt ist oder bis er vollständig oxydirt ist, je nachdem man ein rein weisses oder bläuliches Product erzielen will. Dann entfernt man, während der Inhalt des Kessels noch rothglühend ist, das Feuer, schliesst den Schieber, lässt einige Stunden klären und schöpft hernach die kaustische Soda wie gewöhnlich aus. Das Rohr, welches die Luft in den Kessel einführt, ist am besten ein dickwandiges eisernes; dasselbe ist rechtwinklig umgebogen und hängt am Knie in einer über eine Welle gehenden Kette. Der in den Kessel tauchende Schenkel ist unten verschlossen und hat da an der Seite vier kleine Oeffnungen, durch welche die Luft vertheilt wird; der andere Schenkel des Knierohres dagegen ist zur leichteren Handhabung mittels eines Gummischlauches mit einem Hahn der Luftleitung verbunden.

Der erste Versuch, welchen man in dieser Art im Frühjahr 1869 anstellte, gelang sogleich überraschend gut, und seitdem ist das Verfahren in fast alle Sodafabriken übergegangen, wodurch sich der allgemeine Verbrauch von Salpeter, welcher sich per 100 Pfd. kaustischer Soda in den verschiedenen Fabriken auf 2—10 und noch mehr Procente belief, nicht unbedeutend vermindert hat. (Pol. J. **206**. 375.)

Pasteur's neues *Brauverfahren*. Dieses Verfahren besteht darin, dass man die Würze nach dem Kochen in verschlossene Gefässe bringt, darin unter Ausschluss der Luft abkühlt und ebenfalls unter Ausschluss der Luft der Gährung überlässt. Nach einer englischen Patentbeschreibung besteht derjenige Theil des Apparates, in welchem diese Abkühlung ausgeführt wird, im Wesentlichen aus einer gewissen Anzahl cylindrischer, aufrecht stehender Gefässe aus Kupfer, welche mit den nöthigen Hähnen zum Ein- und Ablassen der Würze versehen sind. Ausserdem sind Röhren zum Einleiten von Kohlensäure und zur Ableitung der während der Gährung entwickelten Kohlensäure versehen. Ein Apparat zur Erzeugung eines continuirlichen Stromes von Kohlensäure, ein Gasometer zum Auffangen der während der Gährung entwickelten Kohlensäure und endlich ein Wasserreservoir, mit so viel Brausen versehen, als Gährungscylinder vorhanden sind, vervollständigen den Apparat. Die Würze gelangt heiss aus der Braupfanne in die Cylinder, aus denen man vorher durch Kohlensäure alle Luft ausgetrieben hat. Dann werden die Brausen geöffnet und das herabfliessende Wasser kühlt von aussen die Cylinder ab. — Der Moniteur Scientifique, welcher die Erfindung bespricht, sagt wörtlich: „Tributflüchtige einer Nation, welcher wir unser unverdientes Unglück nie verzeihen werden, haben wir hinfort die Pflicht, einzig und allein aus französischen Quellen das schäumende Getränk zu schöpfen, welchem München zum grösseren Theile seinen Ruhm verdankt". Das Blatt fügt dann hinzu, dass Pasteur, der auf diese Weise die erhabene Rache des Geistes vorbereitet, das Verlangen stellt, das nach seiner Methode gebraute Bier im Auslande *Bière francaise* und in Frankreich *Bière de la revanche nationale* zu nennen. (Scient. Amer. 1872. 387.)

Ferd. Jicinsky, Ueber die *Saftbestimmung der Zuckerrübe*. (Pol. J. **206**. 387.)

Burkart, Ueber die neueren Versuche mit verschiedenen *Sprengmitteln* (Lithofracteur, Dynamit und Schiessbaumwolle). (Der Berggeist 1872. Nr. 80—86; Polyt. Centralbl. **26**. 1482.)

H. Eisfeldt und **C. Thumb**, Die *Wiederbelebung der Knochenkohle* in den Zuckerfabriken mittels Ammoniak in einem besonderen Apparate, durch welchen das übliche Glühen der Knochenkohle beseitigt wird. · Die Anwendung des Ammoniaks zur Wiederbelebung der Knochenkohle ist zuerst vor zwei Jahren von Eisfeldt in den Rübenzuckerfabriken eingeführt worden, und zwar wurde bisher ausschliesslich das bei dem Verdampfen des Rübensaftes in den Verdampfapparaten mit doppeltem oder dreifachem Effect gewonnene ammoniakalische Destillat des Rübensaftes, das sogen. Brüden- oder Brühenwasser verwendet. Die Benutzung des Ammoniaks blieb somit auf die Zuckerfabriken beschränkt, welche Rüben verarbeiteten und die Verdampfung in den erwähnten Apparaten bewerkstelligten. Der Apparat der Genannten ermöglicht nun die allgemeine Anwendung des Ammoniaks unter bedeutenden Vortheilen im Vergleiche mit der bestehenden Wiederbelebungs-Methode. Er gestattet die Anwendung concentrirter Ammoniakflüssigkeit, ohne einen anderen Verlust als den, welcher durch Undichtheiten in den Zusammenfügungen des Apparates herbeigeführt wird. Und gerade der Umstand, das Ammoniak im conc. Zustande anwenden zu können, hat den Vff. eine so vollkommene Reinigung der Knochenkohle möglich gemacht, dass das Glühen unterbleiben konnte, und sie dennoch einen besseren Effect der Knochenkohle in der nachfolgenden Filtration erzielten, als er bei der bestehenden Wiederbelebungsmethode erreicht wird. — In der Originalabhandlung ist nun der Apparat ausführlich beschrieben und durch eine Abbildung erläutert.

Beim Betriebe wird die Knochenkohle zuerst der Gährung unterworfen, dann mit Soda- oder Aetznatronlösung gekocht und ausgewaschen. Hierauf bringt man sie in den Apparat und setzt sie der Einwirkung des Ammoniaks aus. Die chemischen Processe, welche bei dieser Methode in Frage kommen, erklären die Vff. folgendermaassen: Der von der Knochenkohle aufgenommene Kalk ist theils als schwefelsaurer Kalk, theils als organische Säuren, welche namentlich durch die Gährung entstanden sind, gebunden vorhanden. Der schwefels. Kalk wird durch das Ammoniak in schwefels. Ammoniak u. Aetzkalk zersetzt (?) und so zerlegt eliminirt. (Der Gypsgehalt einer Knochenkohle ging nach dreimaligem Behandeln mit Ammoniakwasser von 0,24 auf 0,12 herunter.) Analog dieser Zersetzung findet die der Kalkverbindungen mit organischen Säuren statt. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass auch die grosse Neigung des Ammoniaks, Doppelverbindungen zu bilden, mitwirkt, zu welchem Schlusse der Umstand berechtigt, dass nach vorliegenden Versuchen mit Aetznatron und Ammoniak, mit letzterem eine bedeutende Kalkabnahme in der Knochenkohle stattgefunden hat, während sie mit Aetznatron sehr unbedeutend war. In der That hat die Anwendung des Ammoniaks eine bedeutende Ersparniss an Salzsäure, häufig gänzliche Beseitigung derselben zur Folge gehabt. Die Vff. sind im Stande gewesen, 4 Monate hindurch, in welchen die Knochenkohle allwöchentlich wieder gebraucht wurde, dieselbe, ohne

Salzsäure anzuwenden, im Kalkgehalte constant zu erhalten. Die Aschenbestandtheile des zur Reinigung der Knochenkohle gebrauchten Ammoniakwassers sind schwefels. Kalk und Aetzkalk in wechselndem Verhältnisse, je nachdem die Knochenkohle im Gehalte derselben differirt. Von Phosphorsäure finden sich nur Spuren. Eine concentrirtere Ammoniakflüssigkeit wirkt hier weit energischer, als eine schwächere. Beispielsweise enthielten 1000 Grm. der gebrauchten Ammoniakflüssigkeit von 2 p. c. 0,742 Grm. anorganische Stoffe, während 1000 Grm. von $^3/_4$ p. c. nur 0,186 derselben enthielten. Die organischen Substanzen werden theils in der erwähnten Form, in Verbindung mit dem Kalk, theils durch directe Lösung in der Ammoniakflüssigkeit entfernt. Grössere Concentration der Ammoniakflüssigkeit ist auch hier richtig. Eine zweiprocentige gebrauchte Ammoniakflüssigkeit enthielt in 1000 Grm. 0,774 Grm. organische Substanzen, während eine solche von $^3/_4$ p. c. nur 0,294 Grm. enthielt.

Die Vorzüge ihrer Methode vor der üblichen fassen die Vff. also zusammen: 1. Ersparung des grössten Theiles der bisher verbrauchten Salzsäure und eventuell bei Anwendung der Gährung, völlige Ersparung der Soda gegen einen geringen Verbrauch von Ammoniak. 2. Ersparung in der Abnutzung der Knochenkohle selbst, indem diese durch Ammoniak nicht angegriffen wird. Nach vorliegenden Resultaten beträgt die Abnutzung 50—60 p. c. weniger. 3. Beseitigung des Glühens und der Nachtheile desselben, als da sind: a. die Reduction des schwefelsauren Kalkes zu Schwefelcalcium, welches mit in die Zuckersäfte übergeht und bei Berührung mit Metallen dunkel färbende Schwefelmetalle bildet; b. die allmälige Verbrennung des wirksamsten Bestandtheiles der Knochenkohle, des Kohlenstoffes, wodurch eine öftere Erneuerung des ganzen Bestandes an Knochenkohle nöthig wird. 4. Ersparung des für das Glühen aufgewendeten Feuerungsmateriales und der Löhne dafür. Die Gesammtkosten der beschriebenen Methode betragen beispielsweise, incl. Knochenkohleverlust, pro Centner Knochenkohle 2,05 Sgr., während die der üblichen Methode sich auf 3,63 Sgr. belaufen. Schliesslich erwähnen die Vff. noch die Ermöglichung, die Knochenkohle bedeutend besser zu reinigen, als es bisher geschehen konnte, was eine bei weitem bessere Filtration der Zuckersäfte zur Folge hat. (Pol. J. **206.** 405.)

Ferd. Capitaine, Die Fabrication des *Dynamits.* (Polyt. Journ. **206.** 34; Pol. C.-Bl. **26.** 1474.)

Priews *Dampfdeckverfahren.* (Pol. J. **206.** 403.)

Darstellung schwarzer Dach- und Mauersteine. (Pol. J. **206.** 347.)

Untersuchungen über die krystallinische Dissociation: Alaune (Fortsetung von C.-Bl. 1872. 730),

von

P. A. Favre und C. A. Valson.

Wenn man die bei der Auflösung der Alaune erhaltenen Resultate sowohl von thermischem Gesichtspunkte aus, als auch mit Rücksicht auf die Rolle, welche der Raum dabei spielt, unter einander vergleicht, so kommt man zu neuen Schlussfolgerungen, welche die Vff. in dem Folgenden auseinandersetzen.

Aus den in den Rubriken v u. v_1 (S. 731 u. 733) verzeichneten Zahlen ergiebt sich zunächst, dass die verschiedenen Salze bei der Auflösung sehr verschiedene Volumenänderungen zeigen. Während das schwefels. Ammonium ungefähr 27 C.-C. für 1 Aeq. an Volumen zunimmt, giebt das schwefelsaure Kalium nur 20 C.-C. und das Aluminiumsesquisulphat nur 0,35 C.-C. Die Auflösung des Kalium- und Ammoniumsulphates ist mit einer Temperaturerniedrigung verbunden, während die des Aluminiumsesquisulphates eine beträchtliche Temperaturerhöhung giebt.

Die Langsamkeit, mit welcher das genannte Sesquisulphat sich auflöst, sobald man es in wasserfreiem Zustande anwendet, gestattete nicht, calorimetrische Versuche damit anzustellen; aber man fand, dass dieses Salz, wenn es bei 100° entwässert und wieder auf die Formel $(SO_4)_3 Al_2, 6 HO$ gebracht wird, bei der Auflösung schon 23919 Cal. giebt. Wahrscheinlich würde eine noch höhere Zahl erhalten werden, wenn man mit wasserfreiem Salze arbeiten könnte.

Diese Beispiele in Verbindung mit den früher erwähnten zeigen, dass eine Beziehung zwischen den thermischen und den Contractionserscheinungen existirt, welche bei der Auflösung der Salze stattfinden. Dies wird auch noch durch die Vorgänge bestätigt, welche die Auflösung der wasserfreien und der wasserhaltigen Alaune begleiten. Letztere zeigen bei der Auflösung eine schwächere Contraction, wie sich durch eine Vergleichung der für v_1 u. V_1 erhaltenen Werthe ergiebt; aber zugleich ist die Auflösung von einer Wärmeabsorption von ungefähr 10000 Cal. (beim Chromalaun

mit 24 Aeq. Wasser) und von 18000 Cal. (für die Eisenalaune mit dem gleichen Wassergehalte) begleitet. Man beobachtet ferner bei der Auflösung der Aluminium- und der nicht durch Wärme modificirten Chromalaune eine fast ebenso grosse Wärmeabsorption; und zugleich ergiebt sich aus den Werthen v_1 und V_1, dass die entsprechenden Contractionen nahezu dieselben sind; letztere Beobachtung gilt auch für die Eisenalaune. Andererseits sind die Contractionserscheinungen bei der Auflösung der wasserfreien Alaune beträchtlicher als bei den wasserhaltigen.

Die theilweise entwässerten Alaune bewirken bei der Auflösung keine Wärmeabsorption, sondern eine Wärmeentwickelung; so erhält man z. B. für den Kaliumaluminiumalaun mit 10 HO 12416 Cal. anstatt — 9803 (für den Alaun mit 24 HO), was im Ganzen einen Unterschied von 22219 Cal. ausmacht. Diese Differenz würde noch weit beträchtlicher sein, wenn man mit vollkommen entwässerten Alaunen arbeiten könnte. Man darf nun nicht von der Ansicht ausgehen, dass zwischen den Erscheinungen der Contraction und den äusseren thermischen Wirkungen eine Proportionalität stattfinden müsse, denn die Auflösung umfasst einen Complex sehr verschiedener Arbeiten, von denen nur das Endresultat direct beobachtet werden kann.

Die Vff. haben sich in dem ersten Theile ihrer Untersuchungen (C.-Bl. 1872. 572) bezüglich des schwefels. Natrons hierüber eingehend ausgesprochen. Um ähnliche Betrachtungen für die Alaune anzustellen gehen die Vff. von folgender Tabelle aus:

Formeln der Salze	V	V_1	$V_2 = V + 6\,HO$	$V_2 - V_1$	v	$V - v$	v_1	$V_1 - v_1$
SO_4K	32,80	„	„	„	19,71	13,09	„	„
SO_4Am	37,88	„	„	„	26,98	10,40	„	„
$SO_4Al^2/_3$	21,38	„	„	„	0,35	21,03	„	„
$SO_4\left(\frac{3\,Al^2/_3,K}{4}\right) + 6\,HO$	24,69	67,98	78,69	10,71	4,83	19,86	58,81	9,17
$SO_4\left(\frac{3\,Al^2/_3,Am}{4}\right) + 6\,HO$	25,43	69,36	79,43	10,07	6,88	18,55	60,62	8,74
$SO_4\left(\frac{3\,Fe^2/_3,K}{4}\right) + 6\,HO$	26,45	68,84	80,45	11,61	10,54	15,91	65,18	3,66
$SO_4\left(\frac{3\,Fe^2/_3,Am}{4}\right) + 6\,HO$	26,69	70,38	80,69	10,31	12,34	14,35	66,35	4,03
$SO_4\left(\frac{3\,Cr^1/_3,K}{4}\right) + 6\,HO$	26,21	68,90	80,21	11,31	7,07	19,14	61,04	7,86
$SO_4\left(\frac{3\,Cr^1/_3,Am}{4}\right) + 6\,HO$	26,65	70,64	80,65	10,01	8,68	17,97	62,70	7,94
$SO_4Al^2/_3 + 6\,HO$	21,38	62,90	75,38	12,48	0,35	21,03	54,34	8,56

In dieser Tabelle haben die Buchstaben V, v, V_1 und v_1 ihre frühere Bedeutung. Die Columne $V_2 = V + 6\,HO$ enthält die Volumen der wasserfreien Salze plus dem Volumen ihres Krystallisationswassers, im unverbundenen Zustande gedacht; da V_1 die Volumen der krystallisirten Salze sind, so messen die Differenzen in der Columne $V_2 - V_1$ die Contractionen, welche bei der Aufnahme des Krystallwassers stattfinden. Endlich bedeuten die Differenzen $V - v$ die Contractionen in Folge der Auflösung des wasserfreien Salzes, und $V_1 - v_1$ diejenigen in Folge der Auflösung des krystallisirenden Salzes. Wenn man den Werthen $V_2 - V_1$ denjenigen von $V_1 - v_1$ hinzuaddirt, so muss man die Werthe von $V - v$ erhalten. Dies muss sein, weil der definitive Zustand einer Lösung derselbe sein muss, man möge von dem wasserhaltigen oder dem wasserfreien Salze ausgehen, und deshalb muss die durch das wasserfreie Salz bewirkte Contraction gleich der durch das wasserhaltige erzeugten plus der durch die Krystallwasseraufnahme bewirkten sein.

Wenn man die Werthe von v für die beiden ersten Alaune berechnet, indem man von den entsprechenden Werthen für das Aluminiumsesquioxyd und für das schwefels. Kalium und Ammonium ausgeht, so erhält man 5,19 und 7,00, welche Zahlen annähernd mit 4,83 und 6,88 übereinstimmen. Führt man eine ähnliche Rechnung für dieselben Alaune in Bezug auf die Werthe $V - v$ aus, so erhält man 19,4 und 18,37, welche Zahlen ebenfalls annähernd mit 19,86 und 18,55 übereinstimmen. Für die übrigen Alaune lässt sich diese Rechnung nicht ausführen, weil die Dichtigkeiten der wasserfreien Eisen- und Chromoxydsulphate nicht bekannt sind. Indess scheinen die obigen Uebereinstimmungen dafür zu sprechen, dass auch *Coercitionsmodule* existiren, welche den schon früher für die Erscheinungen der Wärme, der Dichtigkeiten und der Capillarwirkungen aufgestellten Moduln analog sind.

Die folgende Tabelle enthält diejenigen Wärmemengen, welche in Gemässheit der früher entwickelten Principien den inneren Arbeiten der Auflösung entsprechen. $V - v$ drückt die innere Arbeit aus, welche die von dem Salze auf das Wasser ausgeübte Coercition misst. $V_2 - V_1$ misst die

Arbeit bei der Krystallbildung und $V_1 - v_1$ misst die Arbeit, welche bei der Auflösung des krystallisirten Salzes gelöst wird. Die Zahlen dieser Tabelle wurden erhalten, indem man von den entsprechenden Werthen der vorigen Tabelle ausging und dieselben mit 7576 multiplicirte, welche Zahl derjenigen Wärmemenge entspricht, die einem Liter Wasser bei einer Volumenverminderung um 1 C.-C. entzogen wird.

Formeln der Salze	$V - v$	$V_1 - v_1$	$V_2 - V_1$
SO_4,K	99170 Cal.		
SO_4,Am	78790		
$SO_4,Al^2/_6$	159323	64851 Cal.	94584 Cal.
Alaune: Aluminium und Kalium	150459 Cal.	69472 Cal.	81139 Cal.
Alaune: Aluminium und Ammonium	140535	66214	76290
Alaune: Eisen und Kalium	120534	27728	93109
Alaune: Eisen und Ammonium	108716	30531	78109
Alaune: Chrom und Kalium	145005	59547	85685
Alaune: Chrom und Ammonium	136141	60153	75836

Eine Interpretation dieser Zahlen führt zu denselben oder ganz ähnlichen Consequenzen, wie die für das schwefelsaure Natron erhaltenen (a. a. O.).

Die Zahlen der letzten Tabelle sind sehr hoch und stehen in keinem Verhältnisse zu den durch das Calorimeter erhaltenen Resultaten, welche im Allgemeinen sehr niedrig und nicht selten negativ sind. Sie lassen sich weder durch Schmelzen des Krystallwassers noch durch Schmelzen der Salze selbst erklären. Muss man in Folge dessen nicht annehmen, dass die mechanische Arbeit, welche so beträchtlichen Wärmewirkungen entspricht, ein Ausdruck für innere, tiefer gehende Modificationen ist? Vielleicht besteht die auflösende Wirkung des Wassers darin, die Elemente zu dissociiren und dieselben, wenn nicht in einen ganz freien, so doch in einen Zustand überzuführen, in welchem sie sich in einer gegenseitigen Unabhängigkeit befinden, ein Zustand, der sich zur Zeit schwer definiren lässt, der aber sehr verschieden von ihrem primitiven Zustande sein würde. Uebrigens ist die Annahme einer solchen Unabhängigkeit der Salzelemente innerhalb einer Lösung keineswegs eine reine Hypothese. Vielmehr führten die früheren Untersuchungen schon zu ähnlichen Vorstellungen. Die Vff. erinnern an das, was sie früher über Thermoneutralität, über die Dichtigkeits- und Capillaritätsmoduln und jetzt über Coeritionsmoduln ausgeführt haben. Geht man von diesen verschiedenen Gesichtspunkten aus, so erkennt man immer, dass in hinreichend verdünnten Salzlösungen jedes der metallischen und metalloidischen Salzelemente Wirkungen ausübt, welche von denen der anderen gleichzeitig vorhandenen Elemente unabhängig sind.

Lässt man eine solche Ansicht gelten, so gelangt man zur Aufstellung folgenden Satzes: Die Auflösung versetzt die Elemente der gelösten Körper in eine reciproke Unabhängigkeit, und die innere mechanische Arbeit, welche zur Hervorbringung dieses Effectes nöthig ist, wird durch die bei der Auflösung stattfindenden Volumenänderungen und folglich durch diejenige Wärmemenge gemessen, welche ins Spiel tritt, sobald dieselben Coercitionseffecte in dem Lösungsmittel durch äquivalente Arbeiten direct erzeugt werden. (C. r. 75. 1000.)

Kleine Mittheilungen.

Darstellung, Eigenschaften und Wirkung des Pepsins, von E. Scheffer. Von gut gereinigten Schweinsmägen wird die Schleimhaut abgelöst, fein zerhackt und einige Tage lang mit salzsaurem Wasser macerirt. Die durchgeseihte Flüssigkeit wird zur Klärung 24 Stunden lang der Ruhe überlassen, nach Beseitigung des abgelagerten Schleimes mit ihrem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung vermischt, nach einigen Stunden das auf der Oberfläche schwimmende Pepsin mittels eines Löffels abgenommen, auf ein Baumwollentuch gebracht, gepresst und ohne Anwendung von künstlicher Wärme getrocknet.

So erhalten ist das Pepsin eine harte, steife Substanz, welche in dünner Lage dunkelstrohgelb und wie Pergamentpapier, in dicker braungelb und wie Sohlleder aussieht. Ausser etwas Schleim enthält es noch ein wenig phosphorsauren Kalk und Chlornatrium, welche aber seine Wirksamkeit nicht beeinträchtigen.

Wenn man das frisch gepresste Pepsin wiederum in saurem Wasser löst und die filtrirte Lösung mit Kochsalz fällt, so ist der Niederschlag nunmehr frei von Schleim und phosphorsaurem Kalke, enthält aber noch Kochsalz. Frisch gefällt löst sich das Pepsin sehr leicht in Wasser, kann mithin durch letzteres nicht von dem anhängenden Salze befreit werden. Beim Trocknen des gepressten Pepsins bedeckt es sich mit einem weissen Häutchen und feinen Kochsalzkryställchen; taucht man es dann auf ein paar Augenblicke in reines Wasser, so lässt sich der grösste Theil des Salzes entfernen. Ganz frei von Kochsalz — und überhaupt von mineralischer Substanz — erhält man das Pepsin, wenn man es, nach dem Pressen und Trocknen, in Wasser zum dicken Schleime zergehen lässt und zu diesem 95 procentigen Weingeist mischt. Es entsteht dadurch ein gallertartig durchscheinender Niederschlag, welchen man auf einem Tuche sammelt, mit verdünntem Weingeiste wäscht, dann presst und trocknet. Dieses salzfreie Präparat steht indessen dem salzhaltigen an Wirksamkeit bedeutend nach. Wahrscheinlich ist der angewandte Weingeist die Ursache dieser Differenz.

Im frisch gefällten Zustande löst sich das Pepsin sehr leicht in Wasser, trocken dagegen sehr schwer; im letzteren Falle schwillt es zugleich beträchtlich auf, wird wieder vollständig weiss und zertheilt sich beim Schütteln in kleine Flocken, welche in der Flüssigkeit lange suspendirt bleiben. Die wässrige Lösung reagirt neutral, gerinnt beim Kochen und giebt mit Weingeist einen durchsichtigen gallertartigen Niederschlag. Kupfervitriol erzeugt darin Anfangs keine Trübung; erst nach mehreren Stunden tritt eine solche ein. Quecksilberchlorid, Gerbsäure, salpetersaures Silber geben sofort weisse Niederschläge. Besonders charakteristisch ist der Niederschlag, welchen Kochsalz hervorbringt. Setzt man eine gesättigte Lösung dieses Salzes zu einer nicht zu conc. Lösung des Pepsins, so entsteht Anfangs eine geléeartige durchsichtige Gerinnung, welche beim Umrühren wieder verschwindet, und die Flüssigkeit erscheint dann schwach opalisirend. Bald darauf wird dieselbe trüber und es entstehen kleine Flocken, welche sich zu durchscheinenden Kügelchen zusammenballen und an die Oberfläche erheben. War die Quantität des Pepsins in der Lösung sehr klein, so bemerkt man die Opalescenz und Trübheit kaum, die Kügelchen an der Oberfläche aber deutlich. Die wässrige Lösung des Pepsins verdirbt rasch; schon nach ein paar Tagen scheiden sich kleine Flocken daraus ab, welche immer zunehmen, und am vierten Tage bemerkt man bereits einen widrigen Geruch. Sie wirkt an sich wenig lösend auf geronnenes Eiweiss, vielmehr erst energisch nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Ebenso verhält sich auch ein wässriger Auszug der Schleimhaut des Magens, d. h. ohne Zusatz von Salzsäure wird dadurch das Eiweiss kaum, im Vereine mit dieser Säure dagegen kräftig aufgelöst.

Um die Wirksamkeit des Pepsins bezüglich der Verdauung zu bemessen, untersucht Vf., wie lange Zeit ein gegebenes Quantum geronnenes Eiweiss bedarf, um bei einer gewissen Temperatur vollständig aufgelöst zu werden. Man setzt der Unze Pepsinlösung 6 Tropfen Salzsäure von 1,17 spec. Gew. zu u. schüttelt unter Erwärmen bis zu 40° C. alle 10 Minuten um. Ein Gran gereinigtes Pepsin in 4 Unzen salzsaurem Wasser löste 400 Gran Eiweiss in 18 Stunden bei 24° C. und 500 Gran binnen 6 Stunden bei 49° auf. Die verdauende Kraft des Pepsins muss nach des Vf's. Versuchen eine fast unerschöpfliche sein, denn nachdem er mit $\frac{1}{2}$ Gran gereinigten Pepsins in 2 Unzen sauren Wassers 250 Gran Eiweiss gelöst hatte, konnte er nach dem jedesmaligen Verschwinden des letzteren so oft je eine Unze saures Wasser mit 250 Gran Eiweiss hinzufügen, bis 1500 Gran gelöst waren, womit indessen die lösende Kraft von dem angewandten halben Gran Pepsin noch keineswegs erschöpft war. Ein minimaler Kochsalzgehalt, wie ihn das (ohne Anwendung von Weingeist) gereinigte Pepsin enthält, stört die Lösungsfähigkeit nicht, ein grösserer wirkt verzögernd. Wie die wässrige, so ist auch die salzsaure Lösung des Pepsins nicht von langer Haltbarkeit, das gereinigte Pepsin dagegen wie das gezuckerte waren nach 12 Monaten noch so wirksam, als gleich nach der Bereitung, nur lösten sie sich in saurem Wasser etwas langsamer. Das gezuckerte Pepsin erhält man durch Vermischen des frisch gepressten Pepsins mit einer gewogenen Menge Milchzucker und Trocknen an der Luft. Nachdem die Lösungsfähigkeit dieser Mischung durch den Versuch bei 38° binnen 5 bis 6 Stunden eruirt ist, setzt man noch so viel Milchzucker zu, dass je 10 Gran des Präparates im Stande sind, 120 Gran geronnenes Eiweiss zu lösen. Vf. zieht den Milchzucker dem anderwärts zur Vermischung gewählten Stärkmehle um deswillen vor, weil er vermöge seiner antiseptischen Eigenschaften zur Haltbarkeit des Pepsins beiträgt, während die Stärke, namentlich im

feuchten Zustande, sehr zum Schimmeln hinneigt und dadurch auch zersetzend auf das Pepsin wirkt. Da Weingeist die Lösungsfähigkeit des Pepsins sehr beeinträchtigt, so sind spirituöse oder weinige Mischungen zu vermeiden. (Amer. Journ. Pharm.; N. Jahrb. Pharm. **38.** 227.)

Nachweis fremder Bitterstoffe im Biere, von R. Hoffstedt. Vf. giebt ein neues Verfahren zum Nachweise derjenigen Bitterstoffe im Biere, welche am häufigsten betrügerischer Weise statt Hopfenbitter verwerthet werden. Das Verfahren, welches sich auf Pikrotoxin, Absynthin, Menyanthin, Quassiin und Colocynthin bezieht, gründet sich auf das verschiedene Verhalten dieser Substanzen zu Bleiessig und Gerbsäure und ihre differente Löslichkeit in Wasser, Spiritus u. Aether, wie solches aus dem folgenden Schema sich ergiebt:

I. Fällbar mit Bleiessig:

Lupulin wird nicht von Gerbsäure gefällt, löst sich in Aether u. Spiritus, aber nicht in Wasser.

II. Nicht fällbar mit Bleiessig, aber mit Gerbs. nach Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff:

a. Von Gerbsäure wird nicht gefällt:

Pikrotoxin, löslich in Aether, Spiritus und Wasser.

Absynthin, löslich in Aether und Spiritus, nicht in Wasser.

b. Von Gerbsäure wird gefällt:

Menyanthin, schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Wasser und beim Abkühlen ausfallend; wird braun, später violet durch conc. Schwefelsäure. Quassiin, schwer löslich in Aether, löslich in 222 Thln. kaltem Wasser, wird nicht von conc. Schwefels. gefärbt.

Colocynthin, unlöslich in Aether, leicht löslich in kaltem Wasser, wird roth, später braun durch conc. Schwefelsäure.

Zur Untersuchung braucht man wenigstens 6 Liter bayerisches Bier und von Porter ungefähr 4 Liter. Diese Quantitäten scheinen gross zu sein, aber wenn man den intensiv bitteren Geschmack bedenkt, welche diese Stoffe unglaublich verdünnten Lösungen mittheilen, so ist dies leicht erklärlich. Dazu kommt aber noch, dass selten oder niemals Malzgetränke ganz und gar Hopfenzusatz entbehren, sondern gewöhnlich nur eine grössere oder geringere Menge desselben durch andere Stoffe ersetzt wird, vermuthlich weil der Hopfen in Folge seines Hemmungsvermögens auf die Nachgährung, wodurch er zur Haltbarkeit des Bieres beiträgt, nicht entbehrt werden kann. Die Untersuchungsflüssigkeit wird zuerst über offenem Feuer abgedunstet und schliesslich auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft, doch muss man die Abdunstung vorsichtig betreiben und wohl darauf achten, dass die Flüssigkeit nicht an den Wänden der Schale trocknet, weil angebrannte Producte entstehen können, welche dem Biere einen fremden bitteren Geschmack geben und die Untersuchung stören können. Die dicke Masse, welche nun einen concentrirt bitteren Geschmack bekommt, wird in einem geräumigen und hohen Becherglase mit Alkohol ziemlich stark behandelt, wo man schliesslich auf dem Boden eine zähe Gummimasse und eine darüber stehende trübe Flüssigkeit erhält; letztere wird zum Klären hingestellt, dann abgegossen und der Spiritus abdestillirt. Der Rückstand wird zum Syrup eingedampft und in Spiritus gelöst, diese Lösung mit seinem zehnfachen Volumen Aether, welcher den Zucker etc. ausfällt, wohl geschüttelt, wonach, sobald die Mischung geklärt ist, die Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen und destillirt wird. Die nun zurückbleibende Flüssigkeit muss gewöhnlich der Operation mit Spiritus und Aether wiederholte Male unterworfen werden. Dann nimmt man den Rückstand in warmem Wasser auf und beobachtet das ungleiche Verhalten der Lösung, ob sie klar ist, ob eine kleine Probe davon von Gerbsäure etc. gefällt wird. Ein reines hopfenstarkes Bier giebt niemals klare Wasserlösung, ein Bier mit schwachem Hopfengehalte und in Wasser löslichen Bitterstoffen giebt dagegen eine solche. Im Falle man die Wasserlösung nicht klar bekommen kann, werden einige wenige Tropfen Spiritus zugesetzt. Eine trübe Wasserlösung, falls man nicht allzu wenig Wasser nimmt, bedeutet indess wenig für die folgenden Operationen, weil es gewöhnlich Lupulin ist, welches die Lösung trübt und dies in allen Fällen fortgeschafft werden soll. Der einzige Stoff, welcher ausser Lupulin verloren gehen soll, ist Absynthin, das sich nicht in Wasser löst, doch verhält sich Absynthin wie Lupulin sehr ungleich in reinem und unreinem Zustande, und auf dem Standpunkte, wo die Untersuchung nun steht, finden sich andere Stoffe, welche die Löslichkeit in Wasser befördern. In allen Fällen sind einige wenige Tropfen Spiritus hinreichend, um die Bitterstoffe in Lösung zu bekommen. Die Lösung wird von den ausgefällten Harzen abfiltrirt, welche durch Kochen sich zu dicken Klumpen häufen, die sich theils an den Boden des Gefässes setzen, theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Die filtrirte warme Wasserlösung wird nun mit Bleiessig gefällt. Dabei muss man beobachten, dass die Lösung nicht allzu stark sauer reagirt, weil dies einen Theil der Lupulinfällung lösen oder hindern kann; in solchem Falle neutralisirt man den grössten Theil der Säure mit Ammoniak, jedoch mit Beibehaltung deutlich saurer Reaction. Der Bleiessig wird vorsichtig zugesetzt, so lange die Fällung gebildet wird, welche Lupulin und Farbstoffe enthält, während die übrigen Bitterstoffe in Lösung bleiben, sofern nicht der Bleiessig-Zusatz in grossem Ueberschusse vorhanden ist, wo er auch andere Stoffe und besonders Menyanthin ausfällen kann. Man lässt die Bleifällung ein Weilchen in der Wärme stehen, um sich gut abzusetzen, wonach sie abfiltrirt u. mit warmem Wasser gewaschen wird.

a. Das Filtrat, welches sich gewöhnlich bei Abkühlung trübt, wird in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Blei vollständig ausgefällt ist, hiernach die Flüssigkeit filtrirt und die Fällung sehr genau zuerst mit warmem Wasser und zuletzt mit Spiritus ausgewaschen. Zur Austreibung von HS und freier Essigsäure wird das Filtrat beinahe zur Trockne abgedampft. Bei

dieser Concentration, wenn nicht früher, wird deutlich eine widrige Bitterkeit wahrgenommen, gewöhnlich mit langem und schlechtem Nachgeschmacke, wenn ein fremder Bitterstoff sich findet, und sollte das Filtrat ohne allen bitteren Geschmack sein, so kann man mit Sicherheit sagen, dass keine Spur von den hier abgehandelten Bitterstoffen in dem untersuchten Biere vorhanden ist. Das Filtrat liefert nach Abdampfung gewöhnlich einen bräunlichen Rückstand, welcher, im Falle der Geschmack die Anwesenheit eines Bitterstoffes constatirt, für weiteres Fortschaffen fremder Stoffe mit Spiritus und Aether behandelt wird, nach deren Abdampfung der Rückstand in Wasser aufgenommen wird.

Klare wässrige Lösung kann nun niemals, wenn sie warm ist, Absynthin anders als in minimalen Quantitäten enthalten und wenn sie kalt ist, auch kein Menyanthin. Trübe Wasserlösung kann dagegen sämmtliche Bitterstoffe enthalten, man setzt Spiritus zu bis sie klar ist, und darnach wässrige Lösung von Gerbsäure. Dieselbe wird tropfenweise und vorsichtig zugesetzt, weil sie im Ueberschusse leicht die Bildung des Präcipitates verhindert. 1. Wenn sich ein Niederschlag gebildet hat, so wird er mit in Wasser vertheiltem Bleioxydhydrate eingetrocknet und sodann mit Spiritus ausgekocht; die Spirituslösung abgedampft und im Rückstande Colocynthin, Menyanthin u. Quassiin mittels Aether und Wasser getrennt. 2. Das Filtrat wird von Gerbsäure im Ueberschusse mit Bleiessig befreit, die Fällung abfiltrirt und das Filtrat von Blei mit HS befreit, verdunstet. Das Pikrotoxin krystallisirt gewöhnlich mit Leichtigkeit heraus und kann mit Wasser in Lösung gebracht werden. Das Absynthin ist schwer zur Krystallisation zu bringen und bleibt als gelbe, fast in Wasser unlösliche Masse zurück.

b. Die Fällung, welche, wie oben erwähnt ist, bei vorsichtigem Zusatze von Bleiessig nur Lupulin neben Farb- und Extractivstoffen enthält, wird zur weiteren Prüfung in warmem Wasser vertheilt, mit HS behandelt, das sich bildende Schwefelblei abfiltrirt und mit warmem Wasser u. Spiritus ausgewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und aus dem Rückstande Lupulin mit Aether, Chloroform oder Benzin ausgezogen. Das Lupulin bleibt nach der Verdampfung der Extractionsflüssigkeit wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in spiritushaltigem Wasser, woraus es von Bleiessig, aber nicht von Gerbsäure präcipitirt wird. Von dem beschriebenen Verfahren kann man oft vortheilhaft etwas abweichen, besonders in Hinsicht auf die Benutzung der Gerbs., wenn es in Frage steht, kleine Quantitäten Bitterstoffe zu erkennen. In solchem Falle bedient man sich besser des Extrahirens mit verschiedenen Flüssigkeiten, um den reinen Bitterstoff besser zu isoliren; der Vortheil einer solchen Verfahrungsart ist nämlich der, dass nicht die geringste Quantität Bitterstoff verloren geht und dass man durch sein Verhalten zu ungleichen Flüssigkeiten während der Operation einen so guten Fingerzeig bekommt, welcher Bitterstoff vorhanden ist, dass man schliesslich die Gerbs. nur als bekräftigendes Schlussreagens anzuwenden braucht. Giebt z. B. nach Behandlung mit Bleiessig und HS das Filtrat einen bitter schmeckenden Rückstand, welcher durch Behandlung mit Spiritus u. Aether gereinigt wird, lässt man die Flüssigkeit eine Zeit lang stehen, einige Stunden oder einen Tag, wo vielleicht eine Menge Krystalle sich angeschossen finden, welche unter dem Mikroskope die charakteristische Form des Pikrotoxins haben, so ist die Behandlung mit Gerbs. in einem solchen Falle ganz unnöthig. Liefert ferner ein anderes Liquidum ein bitter schmeckendes Filtrat, welches erst nach wiederholtem Schütteln mit Aether seinen bittern Geschmack verliert, ist somit der Bitterstoff schwer löslich in Aether, löst sich nach Verdunstung des Aethers der Rückstand klar in warmem Wasser, welches bei Abkühlung sich milchig trübt u. bei freiwilligem Verdunsten gelbe oder gelblichbraune amorphe Massen liefert und giebt wiederholt die Behandlung mit Aether u. Wasser dasselbe Resultat, so deutet dies Alles darauf hin, dass man es mit Menyanthin zu thun hat, und zur Bekräftigung wird ein Theil der Lösung mit Gerbs. geprüft. — Vor mehreren Jahren hat Levin Enders in Fresenius' Zeitschrift ebenfalls ein Schema zur Erkennung der Bitterstoffe im Biere aufgestellt. I. Fällbar mit Bleiessig: Lupulin. Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Spiegel. II. Nicht durch Bleiessig, wohl aber durch Gerbs. fällbar. A: Löslich in Aether: Absynthin. Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel. B. Schwer löslich in Aether: Menyanthin u. Quassiin. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt ersteres einen Spiegel, letzteres nicht.

Enders folgt hierbei der Angabe von Kromayer, dass Absynthin durch Gerbs. gefällt werde, was nach Hoffstedt nicht der Fall ist. Im Uebrigen lässt sich Enders' Methode nur als negative Probe verwerthen. Die Bitterstoffe, welche ammoniakalische Silberlösung reduciren, sind Pikrotoxin, Absynthin, Menyanthin u. Colocynthin, Lupulin u. Quassiin dagegen nicht. So reines Lupulin, das es nicht Silberlösung reducirt, ist schwer aus irgend einem Biere darzustellen. Bedenkt man, wie leicht die Silberlösungen von vielen organischen Stoffen reducirt werden, so ist es klar, dass, wo man eine Reduction bekommt, gerade einer der vier oben erwähnten Stoffe dieselbe hervorrufen muss; dagegen lässt sich mit Gewissheit behaupten, dass diese Stoffe nicht vorhanden sind, falls keine Reduction eintritt. Das Absynthin wird langsam und nur in der Wärme reducirt.

Hoffstedt hat mit seinem Verfahren einzelne Biere Schwedens untersucht und bei dem Producte von 5 Brauereien nur 2 frei von fremden Bitterstoffen gefunden. In einer Bayerischen Bierprobe von Upsala fand sich Absynthin, im Porter von Stockholm Quassiin u. im Ale von Stockholm Menyanthin. Eine ausgedehntere Untersuchung dürfte zweifelsohne auch gefährliche Stoffe (Pikrotoxin z. B.) nachweisen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die erwähnten Bierbrauereien an der Verfälschung unschuldig sind, indem sie aus dem Auslande Hopfenextract beziehen, das bereits der Verfälschung unterlegen hat. (Upsala Läkarefören. Förhandl. 7. 431; N. Jahrb. Pharm. 38. 215.)

Technische Notizen.

Polirwachs für hölzerne Möbel, von NIEDLIG. Man lässt 8 Thle. weisses Wachs, 2 Thle. Colophonium und 1/2 Thl. venetianischen Terpentin über gelindem Feuer zergehen, giesst die warme Masse, wenn sie vollständig geschmolzen ist, in ein entsprechend grosses Töpfchen von Steingut u. rührt, während dieselbe noch warm ist, 6 Thle. rectificirtes Terpentinöl ein. Nach Verlauf von 24 Stunden hat die Masse die Beschaffenheit einer weichen Butter angenommen und ist so zum Gebrauche fertig. Die Möbel, welche man poliren will, müssen vorher sorgfältig mit Seifenwasser abgewaschen werden, alsdann nimmt man, wenn die Oberfläche wieder völlig trocken ist, ein wollenes Läppchen, streicht von der Politurmasse eine Kleinigkeit darauf und fährt damit über das Holz her. Anfangs reibt man gelinde, nachher stärker. Ist die Masse gleichmässig aufgetragen, so wartet man 1/4—1/2 Stunde und reibt nach Ablauf dieser Zeit noch einmal die Fläche mit einem frischen reinen Läppchen gehörig ab. Auf diese Weise erhalten die Möbel einen schönen, wenn auch nicht so brillanten Glanz, wie ihn eine gute Schellackpolitur giebt. (WIEDERHOLD's Gewerbe-Blätter 1872. 27.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 4. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Januar 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Volpicelli, Ueber die *atmosphärische Elektricität* und die beste Art, Untersuchungen über dieselbe anzustellen. (L'Institut **40**. 397.)

Gintl, Aenderung an Klinkerfues' *Apparate zur gleichzeitigen Entzündung von Gaslampen*. Vf. besprach im deutschen polyt. Vereine zu Prag einige Umstände, welche der allgemeinen Verwendung dieses Apparates in der Form, wie er sie bisher hat, im Wege stehen. An sich schon sei der Apparat allzu complicirt und seine allgemeinere Anwendung werde durch den mit der Herstellung desselben verbundenen Kostenaufwand nicht gerade begünstigt. Hierzu komme noch die für die Praxis nicht geeignete Anwendung einer von Zeit zu Zeit zu erneuernden Leitungsflüssigkeit (Schwefelsäure und chromsaures Kali) und endlich der Umstand, dass der die Zündung bewerkstelligende dünne Platindraht nicht nur an sich durch das wiederholte Erglühen leidet, spröde wird und endlich reisst, sondern dass er dies um so leichter thut, wenn er während der Brennzeit der Flammen sich selbst nur theilweise in dem Bereiche der Gasflamme befindet. Mit Rücksicht auf diese Uebelstände an der ursprünglichen Klinkerfues'schen Construction hat Gintl eine Abänderung des Appatares vorgenommen, die nach seiner Ansicht die gewichtigsten Uebelstände beseitigt. Es ist danach der hydrostatische Verschluss des Brenners zunächst nicht mehr von der Leitungsflüssigkeit abhängig, sondern durch einige Quecksilbertropfen bewirkt, die in einem mit der Aussenluft communicirenden Gefässe enthalten sind. Das Element selbst ist seitwärts in einer mit der Gasleitung nicht weiter in Zusammenhang stehenden Weise angebracht, so dass unbrauchbar gewordene Elemente leicht und bequem ersetzt werden können, und wird durch einen bei dem Eintreten des Ueberdruckes hergestellten Quecksilbercontact zur Function gebracht, wobei das Quecksilber, welches die Sperrung besorgt, selbst verwendet wird. Der die Zündung bewerkstelligende Platindraht ist an einem in zwei Zweigen endigenden Hebel angebracht, der äusserst leicht eingelenkt ist, und wird nur während des herrschenden Ueberdruckes in das Flammenbereich geführt, um nach dem Aufhören des vermehrten Druckes wieder in seine normale seitliche Lage zurückzufallen, in welcher er der Flammenwirkung nicht weiter ausgesetzt ist. Diese Bewegung des den Platindraht tragenden Bügels, sowie die Stromschliessung wird durch das beim Eintreten des Ueberdruckes in der Gasleitung erfolgende Steigen des Sperrquecksilbers in dem äusseren Schenkel des communicirenden Rohres in einer völlig sicheren Weise bewerkstelligt. Diese Abänderung des Klinkerfues'schen Apparates hat auch den Vorzug, dass sie sehr leicht eine Ersparniss an Stromquellen gestattet, deren Reduction auf ein geringes Maass in Hinsicht auf die Anlage- und Erhaltungskosten nicht gleichgültig ist; man kann nämlich entweder die Zündung durch eine einzige Stromquelle besorgen lassen, deren Einschaltung von der Vorrichtung automatisch geleistet wird, oder für mehrere, dann unter einander leitend verbundene Lampen je ein Element anbringen, das selbstverständlich, weil es von der Leitung u. den Zündapparaten selbst nicht weiter abhängig ist, leicht und bequem ersetzt oder sonst in brauchbarem Zustande erhalten werden kann. Dennoch hält Gintl auch eine solche

vervollkommnete oder noch vollkommener construirbare Vorrichtung für die Praxis keineswegs geeignet, da man sich zu solchen Neuerungen im Gasbeleuchtungswesen nur dann entschliessen dürfte und könnte, wenn der Vortheil einer gleichzeitigen automatischen Zündung und Löschung der Lampen nicht allzu theuer erkauft werden müsste; die scheinbar durch solche Institutionen erzielbare Ersparniss an Lohn für das Personal der Anzünder werde ja dadurch illusorisch, dass man unter allen Umständen doch jener Leistung dieses Personales, die im Putzen der Laternen besteht, ohne Weiteres nicht entbehren könnte, und ferner gehe die Gasersparniss, die sich daraus ergiebt, dass die Lampen wegen der Gleichzeitigkeit der Zündung auch zu einer späteren Tageszeit entzündet werden können, durch das sich auf alle Lampen gleichmässig erstreckende Ueberdruckgewicht theilweise wieder verloren. Die erforderliche Billigkeit wird bei Beibehaltung einer elektrischen Zündung kaum erreichbar sein, so lange man nicht über billigere Stromquellen verfügt. — In der neuesten Zeit hat Gintl einen Gasentzündungs- u. Regulirungs-, sowie Auslöschungsapparat construirt, welcher mit grösster Einfachheit der Construction eine völlige Sicherheit in der Erreichung des beabsichtigten Zweckes verbindet. Der Apparat, der mit Ausschluss aller elektrischen Wirkung die Zündung der Flamme besorgt, gründet sich im Wesentlichen auf die Anwendung eines besonders construirten Zünders, dessen Function von dem Leuchtgase selbst besorgt wird. Nähere Mittheilungen können wegen beabsichtigter Einholung eines Patentes noch nicht gegeben werden. (D. Ind.-Ztg. 1873. 3.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Jos. Boehm, Ueber die *Bildung von Sauerstoff durch grüne, in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen.* Vf. beweist, dass nicht, wie man bisher annahm, die von Wasser absorbirte Kohlensäure direct von den chlorophyllführenden Zellen aufgenommen werde, sondern dass sich die Versuchsobjecte vorerst mit einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre bekleiden, um dann so zu fungiren, wie unter normalen Verhältnissen. Vf. gründet seinen Schluss auf folgende Thatsachen: 1. In kohlensäurehaltiges Wasser getauchte und dem Sonnenlichte exponirte Blätter von Juglans etc. sondern nur sehr wenig Gas ab, wenn die sich auf ihnen bildenden Bläschen gleich im Beginne ihres Auftretens sofort entfernt werden. 2. Die Gasabscheidung unterbleibt, wenn der Absorptionscoëfficient des Wassers für Kohlensäure entweder durch Erniedrigung der Temperatur oder durch Druck erhöht wird, während unter gleichen Verhältnissen gasförmige Kohlensäure noch zerlegt wird. 3. Die Gasabscheidung unterbleibt endlich, auch wenn man die Blätter vor dem Versuche mit Wasser injicirt und so die Bedingung für die Bläschenbildung auf denselben sehr vermindert. Injicirte Blätter von Landpflanzen bilden aber in kohlensäurehaltiger Atmosphäre noch viel Sauerstoff. — Vf. macht ferner noch folgende vorläufige Mittheilungen. 1. Grüne Landpflanzen bilden bisweilen in kohlensäurehaltiger Atmosphäre dem Volumen nach mehr Sauerstoff als von der in Verwendung gekommenen Kohlensäure zerlegt wurde. Es ist dies durch die Bildung von Kohlensäure lebender Pflanzen in sauerstofffreien Medien bedingt. Ob dabei auch Alkohol gebildet werde, müssen spätere Untersuchungen lehren. 2. Die Spiralgefässe führen den Holzzellen den zu ihrer normalen Function unentbehrlichen Sauerstoff zu. Die in ihnen enthaltene Luft ist stets sauerstoffärmer als die der Atmosphäre. 3. Die Spiralgefässe im absterbenden Holze erfüllen sich nicht nur mit Thyllen, sondern auch, und zwar viel öfter, mit einer gummi- oder harzartigen Substanz, wodurch dieselben für Luft völlig impermeabel werden. Nur bei wenigen Pflanzen bleiben die Spiralgefässe im erkrankten Holze leer. (Wien. Anz. 1872. 163.)

C. Neubauer, Das *Bitterwerden der Rothweine.* Das Bitterwerden ist eine den Rothweinen eigenthümliche Krankheit, welche namentlich in Frankreich bei den besseren Weinen ziemlich häufig vorkommt und grossen Schaden verursacht. Am Rheine bei dem Assmannshäuser und Ingelheimer tritt diese unleidliche Krankheit seltener auf, ebenso bei den Oesterreicher Rothweinen, dagegen wird an der Ahr häufiger darüber geklagt. Ueber die erste Ursache des Bitterwerdens ist wenig Sicheres bekannt, ebenso über die chemischen Veränderungen, welche der Wein dabei erleidet. Die mikroskopische Prüfung zeigte in den bitter gewordenen Weinen neben einzelnen, theils allein, theils in kleinen Gruppen zusammenliegenden, hier u. da im Sprossen begriffenen Hefezellen das charakteristisch geformte Ferment der bitteren Weine in grosser Menge. Einzelne Krystalle von Weinstein und geringe Mengen amorpher roth gefärbter Massen begleiteten die organisirten Gebilde. In der Ruhe lieferten die Weine einen ziemlich bedeutenden Bodensatz von röthlichbrauner Farbe und der darüber stehende Wein hatte von seiner ursprünglich schön rothen Nuance viel verloren und einen schmutzig grauen Farbenton angenommen. Des Vf's. Versuche haben gezeigt, dass bei den bitter gewordenen Weinen eine Abnahme im Farb- und Gerbstoffgehalte zu constatiren ist und dass dieser Krankheit durch Erwärmen des Weines auf 60° C. vollständig vorgebeugt werden kann. (Pharm. Centralh. 13. 445.)

H. Hager, Abscheidung und Wägung des *Camphers* in weingeistiger Lösung und *Campherkrystalle.* Eine approximative Wägung des Camphers, welche bei der Analyse

von Geheimmitteln oft vorkommt, hat Vf. meist in folgender Weise ausgeführt. Die weingeistige, noch neben Campher flüchtige und nicht flüchtige Oele, Extractivstoffe etc. enthaltende Flüssigkeit wird aus einem Kölbchen der Destillation in der Wasserbadwärme unterworfen. Der Weingeist mit dem grösseren Theile des Camphers ist im Destillate enthalten. Dieses letztere wird mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit einem Zehntelvolumen Schwefelkohlenstoff vorläufig durchschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Nachdem ein Theil der über dem Schwefelkohlenstoff angesammelten wässerig-weingeistigen Flüssigkeit wiederum in den Kolben auf den Destillationsrückstand aufgegossen ist, geschieht die Destillation aus dem Glycerinbade, zuletzt bei 110° C. Dann ist der gegenwärtige Campher vollständig im Destillate gesammelt. Dieses zweite Destillat wird erkaltet zu dem Reste Flüssigkeit mit dem Schwefelkohlenstoff gegeben, noch mit Wasser verdünnt und zweimal mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Letzterer enthält den Campher und die etwa gegenwärtigen flüchtigen Oele. Was davon in der wässerig-weingeistigen Flüssigkeit zurückgehalten wird, ist von keinem Belange, wahrscheinlich unwägbar. Die Schwefelkohlenstoff-Lösung überlässt man nun in einer tarirten offenen Glasschale (mit ebenem Boden und wagerechter Seitenwandung) der freiwilligen Verdunstung bei einer Temperatur von ca. 15°. Während der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes hält sich die Temperatur der Schale auf ca. 5—10°, wo eine Verdunstung des Camphers unbeträchtlich ist, während etwa gegenwärtiges flüchtiges Oel im stärkeren Maasse mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen verdunstet. Hängt dem Campher noch viel flüchtiges Oel an, so übergiesst man nochmals mit etwas Schwefelkohlenstoff, um die Verdunstung des Oeles bei niederer Temperatur fortzusetzen. Diese Operation muss oft mehrmals wiederholt werden, wenn die Menge des flüchtigen Oeles die des Camphers weit übersteigt. Wenn der Verdampfungsrückstand nicht mehr eine schmierige Consistenz aufweist, wägt man ihn ohne Verzug als Campher. Bei dieser Bestimmungsweise des Camphers erhielt Vf. diesen gewöhnlich als weissen krystallinischen Beschlag, einige Male aber, besonders wenn Rosmarinöl oder Lavendelöl vorhanden war, in deutlichen, bis 5 Millimtr. langen und ca. 1,0 Millimtr. breiten Prismen, so dass er glaubte, ein besonderes Stearopten vor sich zu haben. Wie er sich nun durch Versuch überzeugte, erfolgt diese Krystallbildung jedesmal, wenn der Campher von den genannten Oelen, besonders dem Rosmarinöle, begleitet ist. (Pharm. Centralh. 13. 449.)

Lefort, *Brunnenwasser in der Nähe der Kirchhöfe.* In Bezug auf die Veränderungen des Brunnenwassers in der Nähe der Kirchhöfe enthalten die „Annales de Société de méd. de Gand" die Beschreibung einer interessanten in St. Didier (Allier) von Lefort angestellten Wasseranalyse des einzigen dort befindlichen, 50 Mtr. vom Kirchhofe entfernten Brunnens. Dasselbe hat einen süsslichen Geschmack, erregt kein Brechen, hinterlässt jedoch einen stinkenden Geschmack. Beim Eindampfen bleibt eine dicke graue Masse zurück, die sich unter weiterer Erhitzung schwarzbraun färbt u. einen empyreumatischen Geruch verbreitet. Ein Theil des Residuums wurde mit diluirter Salzsäure gemischt, wobei sich Kohlensäure und ein starker Geruch nach Leim entwickelte; ein anderer wurde mit Kalkhydrat versetzt und man bemerkte eine bedeutende Masse Ammoniaksalze. L. glaubt daher aus dem Vorkommen organischer Substanzen den Schluss ziehen zu müssen, dass selbst eine Entfernung von 100 Metern von jeder menschlichen Wohnung für die Anlage des Kirchhofes nicht genügend sei, dass neue Kirchhöfe erst dann an einem Orte angelegt werden dürfen, wenn man die Gewissheit erlangt hat, dass keine Filtration des Kirchhofwassers in die für menschliche Nahrung bestimmten Brunnen stattfindet und dass es nothwendig sei, in der Nähe der vorhandenen Kirchhöfe, sowie aller zur Beseitigung von thierischen Cadavern bestimmten Plätze Drainröhren anzulegen, welche das von solchen Orten kommende Wasser anderweitig fortschaffen, dass es überhaupt sich empfehlen dürfte, von Zeit zu Zeit das Trinkwasser einer genauen Analyse zu unterwerfen, wodurch bisweilen das Vorhandensein gesundheitsgefährlicher Stoffe, zumal in quellenarmen Gegenden, nachgewiesen würde. (Pharm. Centralh. 13. 453.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Theodor Petersen, Zusammensetzung des *Offenbacher Rupelthones.* Der Offenbacher Rupelthon, wohl überall den Schichten des bei Oberrad im Mainbette auch zu Tage tretenden Rothliegenden direct aufliegend, vom sog. Lehmfelde bis an die Kalkhügel von Bieber sich hinziehend und auf seiner Mitte die Stadt Offenbach selbst tragend, ist bläulichgrau von Farbe und ziemlich plastisch. Von im Allgemeinen ganz homogener Beschaffenheit werden nur hie und da in den oberen Lagen kleine Puzen von Kalkcarbonat oder Septarien angetroffen, denen sich Schwefelkies anreiht, der in den obersten Lagen mehr oder weniger in Brauneisenstein übergeführt ist. Neben diesem stellt sich dann wohl auch etwas Gyps in kleinen Krystallen ein. Uebrigens durchdringt Schwefelkies in feiner Vertheilung das ganze Gebilde. Ueberall finden sich darin Foraminiferen. Von Conchylien werden in Sandberger's Werk (Conchylien des Mainzer Tertiärbeckens, Wiesbaden 1863) für den

Septarienthon von Offenbach aufgeführt: Cassidaria depressa v. Buch = nodosa Sol., Nucula Chastelii Nyst, Leda Deshayesiana Duch. sp. — Weitere Einschlüsse sind neuerdings von Böttger (Beitrag zur Kenntniss der Tertiärformation in Hessen, Offenbach 1869) registrirt worden. Der Offenbacher Rupelthon ist an der Schramm'schen Fabrik in einer Mächtigkeit von über 300 Mtrn. durchgebohrt worden.

Die Analyse des Vf's. ergab für bei 110° völlig ausgetrocknetes Material aus oberer Lage vom genannten Fundorte folgende Zusammensetzung:

Quarzsand	23,31	Kali	2,08
Kieselsäure, lösliche	34,80	Schwefelkies FeS_2	0,65
Titansäure	Spur	Schwefelsäure	0,11
Thonerde	14,65	Phosphorsäure	geringe Spur
Eisenoxyd	2,07	Chlor	Spur
Eisenoxydul	3,03	Kohlensäure	5,02
Manganoxydul	Spur	Wasser, einschliesslich 0,2—03 } Organische Substanz }	6,40
Magnesia	3,23		
Kalk	4,40		100,36
Natron	0,61		

Von diesen Bestandtheilen entfällt das Eisenoxydul beinahe vollständig, der grössere Theil des Kalkes und etwa ein Drittheil der Magnesia auf Carbonate, aus der Schwefelsäure berechnet sich 0,24 Gyps. Die beim Trocknen der untersuchten Stücke entwichene Feuchtigkeitsmenge betrug 19,70 p. c. (12. Bericht des Offenbacher Ver. für Naturkunde.)

Henry Sewell, Geschichtliches über die *Quecksilber-Gruben* von Almaden in Spanien. Das Wort Almaden ist von zwei arabischen Worten hergeleitet, die Quecksilbergruben bedeuten; dennoch wurden diese Gruben von den Römern mehrere Jahrhunderte hindurch bebaut, ehe Spanien von den Mauren besiegt wurde. Vier Jahrhunderte vor der christlichen Zeitrechnung spricht Theophrastus von dem harten sandigen Zinnober, der aus Spanien eingeführt wurde. Zur Zeit des Julius u. Augustus Cäsar geschah diese Einführung aus der Sisaponae-Cetrobrix-Region (von Plinius so genannt), gegenwärtig innerhalb La Mancha, Estremadura und Andalusia. Vitruvius erwähnt auch, dass das rohe Material nach Rom eingeführt wurde und bezeichnet den Platz, wo die Destillation vorgenommen ist. Nach Plinius wurden in Rom jährlich nur 10000 Pfd. Quecksilber destillirt und nach angestellten Berechnungen für andere Plätze des Reiches ebenso viel Zinnober aus Spanien bezogen. So ergiebt sich denn, dass die Römer etwa für ein Jahrhundert nur so viel Zinnober consumirt haben, als die jetzige jährliche Gewinnung beträgt. Ueber diese Gruben ist nichts bekannt aus der Zeit, wo die Gothen Spanien beherrschten, auch existiren keine Documente, die darüber Auskunft geben. Die Mauren bearbeiteten diese Gruben und scheinen die Ersten gewesen zu sein, die sich in ihren chemischen Laboratorien zu Cordova mit der Destillation dieses Minerales beschäftigten. Die Benutzung desselben scheint sich indess bis 1525 nicht vermehrt zu haben, wo diese Gruben an zwei deutsche Bergingenieure Mark u. Christoph Fuggar, welche deutsche Bergleute beschäftigten, verpachtet wurden; denn von da an wurde zum erstenmale ein angemessenes System verfolgt, nach welchem die Arbeiten zur regelrechten Ausführung kamen. Diese beiden Brüder erübrigten solche fürstlichen Reichthümer aus dem Betriebe dieser Gruben, dass es zum Sprüchwort wurde: „so reich wie die Fuggar", und noch heutigen Tages in Madrid eine Strasse existirt, die ihren Namen trägt. Die jährliche Production erhöhte sich beträchtlich in Folge der Entdeckung der Amalgamation der Silbererze, die 1566 in Mexico durch Bartolome de Medina auf den Real de Monte-Gruben gemacht wurde und die so hoch stieg, dass jährlich etwa 600000 Pfund Quecksilber erzeugt wurden.

Der Vf. wurde im Jahre 1867, während er sich in der Stadt Pachuca, Real de Monte, aufhielt, daran erinnert, indem er die Stelle sah, wo der Franziskanermönch Bartolome seine ersten Versuche anstellte, Silbererze durch Amalgamation zu reduciren. Kein Monument existirt bis jetzt zu seinem Andenken. Die ersten Schritte, die in dieser Richtung gemacht wurden, unternahm Kaiser Maximilian, aber durch das Trauerspiel von Queretaro wurde die Ausführung vereitelt.

Im Jahre 1752 empfing William Bowles (der erste Engländer, welcher diese Gruben besuchte) den Auftrag von der spanischen Regierung, dieselben zu untersuchen, und dieser richtete wesentliche Verbesserungen bei der Destillation der Erze ein, wie er ebenfalls sich auch hinsichtlich besseren Betriebes der Grube verdient machte. Hier haben wir eins von den vielen Beispielen, wo durch die Anglo-Sachsen, in Folge ihrer Geschicklichkeit und Ausdauer, Kunst und Wissenschaft in entfernte Klimate hinübergetragen wurden. Vf. thut hier auch noch eines anderen ausserordentlichen Falles Erwähnung. Im Jahre 1728 kam Lady Mary Herbert, Tochter des Marquis v. Powis, von Paris nach Madrid und durch ihre Bekanntschaft mit dem berühmten Law hatte sie ihre Talente und natürlichen Anlagen, namentlich ihren Unternehmungsgeist, ausgebildet. Sie machte der spanischen Regierung Vorschläge, die berühmte Grube Guadalcanal trocken zu legen, die auch acceptirt wurden.

Lady Mary reiste nun nach den Gruben und wurde von Joseph Gage begleitet. Sie beschaffte Maschinen aus England, wie sie auch Bergleute für die Grube auf eigene Kosten engagirte, was Gage ebenfalls that. Wenn man die grossen Schwierigkeiten, die damals den Reisen entgegenstanden, weil noch keine Landstrassen existirten, berücksichtigt, so muss die Ausdauer und Beharrlichkeit dieser Dame zum höchsten Erstaunen zwingen. Etwa um's Jahr 1700 hatte sich die Production bis auf 1,800,000 Pfd. pr. Jahr erhöht, welcher Belauf jährlich für Peru und Mexico zur Amalgamation der Silber- u. Golderze erforderlich war, der sich mit einer Unterbrechung von etwa 4 Jahren, während der französischen Occupation der Halbinsel, bis auf den heutigen Tag als Bedarf erhalten hat. Diė Production im Jahre 1870 betrug etwa 2,200,000 Pfd., wobei die spanische Regierung 1,250,000 Doll. erwarb, und ist dieses der Durchschnitt des Gewinnes in den letzten $1^1/_2$ Jahrhunderten gewesen. (Scientific Press. **24.** 26; nach einem Ber. von Fr. Wimmer in B.- u. Hüttenm.-Ztg. **31.** 465.)

Max v. Pettenkofer, Ueber den *Kohlensäuregehalt der Luft im Boden (Grundluft)* von München in verschiedenen Tiefen und zu verschiedenen Zeiten. Um die Luft aus verschiedenen Tiefen des Geröllbodens von München zu untersuchen, liess Vf. an der Südseite des physiologischen Institutes einen etwas über 4 Meter tiefen Schacht ausheben und hängte in denselben 5 Bleiröhren von 1 Cmtr. Durchmesser, in gleichen Abständen von einigen Centimetern von einander, aber von verschiedener Länge, ein, worauf dann der Schacht mit dem vorher ausgehobenen Erdreiche wieder vollgefüllt und möglichst festgestampft wurde. Die von der Oberfläche in den Boden hineinreichenden Bleiröhren münden in verschiedenen Tiefen: Röhre I 4 Mtr., II 3 Mtr., III $2^1/_3$ Mtr., IV $1^1/_2$ Mtr. und V $^2/_3$ Mtr. unter der Oberfläche. Von der Oberfläche wurden die Bleiröhren nach der Wand des Hauses fortgesetzt, an der Wand hinauf und durch entsprechend im Fensterstock gebohrte Löcher ins Laboratorium hineingeführt, wo sie mit Aspiratoren in Verbindung gesetzt werden konnten, welche eine bestimmte Menge Luft durch eine gemessene Menge titrirten Barytwassers zu saugen gestatteten. Man sollte denken, dass es schwierig sein müsste, Luft durch so enge Röhren aus dem festgestampften Erdboden herauszusaugen und um so schwieriger, je tiefer die Luft unter der Oberfläche hervorzuholen ist. Allein der beschriebene Apparat zeigt. dass es ebenso leicht ist, die Luft 14 Fuss unter der Oberfläche aus dem Boden auszusaugen als wenn ein eben so langes und breites Bleirohr in der freien Luft liegt. Vf. hat eigens mit einem Manometer untersucht, wie lange etwa, nachdem man eine Zeit lang die grösstmögliche Luftmenge (9—10 Liter in der Minute) aus dem tiefgehenden Rohre I mittels der Glocke eines Gasbehälters, die man in die Höhe zieht, gesaugt und dann plötzlich den Hahn der zum Gasbehälter führenden Röhre geschlossen hat, — wie lange da es noch dauert, bis sich der Druck der Luft in Röhre I mit dem Druck der Atmosphäre wieder ins Gleichgewicht setzt. Der Austausch erfolgt so unerwartet schnell, so momentan, dass man annehmen muss, dass zwischen einem 14 Fuss tief im Boden steckenden und einem in freier Luft liegenden Rohre von gleichem Kaliber wie Nr. I gar kein Unterschied statthat. Die Druckdifferenz, welche das Manometer zeigt, während man Luft aus dem Boden saugt, hängt demnach viel mehr von den Widerständen ab, welche die Luft im Boden findet, um durch ihn hindurch zur unteren Mündung des Bleirohres zu gelangen. Wenn man mit einem Gasbehälter in der Minute 10 Liter Luft aus der Röhre I 14 Fuss tief aus dem Boden saugen kann, ohne dass das Manometer an der Röhre auch nur eine Secunde später noch eine Druckdifferenz zwischen der Luft im Boden und der freien Atmosphäre anzeigt, dann kann es auch nicht Wunder nehmen, dass man aus Röhre I mit dem Munde saugen kann, ohne irgend einen Widerstand zu spüren, denn in letzterem Falle aspirirt man höchstens den zwanzigsten Theil der Luftmenge, welche man mit der Gasglocke aspirirt hat.

Die Untersuchung auf Kohlensäure geschah in derselben Weise, wie bei Untersuchung des Kohlensäuregehaltes der Luft überhaupt und namentlich wie beim Respirationsapparate, worüber Vf. bei anderen Gelegenheiten ausführliche Mittheilung gemacht hat. Für eine Bestimmung wurden 14—18 Lit. Luft binnen $2^1/_2$—3 Stunden aspirirt. Bei diesen Kohlensäurebestimmungen wurde Vf. durch **Ludw. Aubry** u. **Vögeli** unterstützt. Die Untersuchungen dehnten sich aus vom Sept. d. Jahres 1870 bis zum Oct. 1871. In jedem Monate wurden mehrere (zwischen 4—7) Bestimmungen gemacht, welche Vf. alle einzeln aufführt. Wir beschränken uns in der folgenden Tabelle auf die Wiedergabe der monatlichen Mittel. Die Angaben bedeuten die Anzahl Volumina Kohlensäure, welche in 1000 Volumtheilen Luft enthalten sind und die Zahlen I, II, III, IV u. V bedeuten die oben angegebene Tiefe, bis zu welcher die Röhren in den Boden ragten.

	1870				1871									
	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	Febr.	März	Apr.	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oct.
I.	5,961	5,715	3,953	3,753	3,461	4,676	4,106	4,497	5,777	6,365	8,072	16,138	14,016	6,462
II.	6,645	4,629	3.712	—	3,270	—	3,843	—	—	—	—	—	—	—
III.	—	—	3,258	3,259	—	3,861	—	—	—	—	—	—	—	—
IV.	—	—	—	—	2.503	2,428	2,786	2,432	5,402	7,702	8,805	10,387	9,937	4,118
V.	—	1,532	1,799	—	1,759	1,623	—	—	—	—	—	—	—	—

Es ergiebt sich hieraus, dass die Luft in der oberen Bodenschicht den grössten Theil des Jahres hindurch weniger Kohlensäure enthält als die Luft aus der unteren Schicht. Dieses Verhältniss kehrt sich aber im Sommer für kurze Zeit ins Gegentheil um, wo im Juni u. Juli die obere Schicht mehr Kohlensäure (7,70 u. 8,80) zeigt, als die andere (6,36 u. 8,07). Dieses plötzliche Wachsen der Kohlensäure in der oberen Schicht scheint aber nur der Anstoss zu einer verhältnissmässig noch grösseren Vermehrung derselben in der unteren Schicht zu sein, denn im August und September überholt die untere Schicht die obere wieder in einem ganz auffallenden Grade. In der oberen Schicht steigt der Kohlensäuregehalt von 8,80 im Juli auf 10,38 im August u. 9,93 im September, hingegen in der unteren Schicht steigt er von 8,07 im Juli auf 16,13 im August u. 14,01 im September. Die Abnahme oder der Niedergang vom September zum October ist in beiden Schichten ein sehr beträchtlicher und steiler, in der oberen Schicht sinkt die Kohlensäure von 9,93 auf 4,18, in der unteren von 14,01 auf 6,46 pro mille, mithin überall um mehr als 50 Procent. Diese so plötzliche, fast explosionsartige Vermehrung der Kohlensäure im August u. September und das noch steilere Abfallen vom September auf den October erinnert in überraschender Weise an das zeitliche Bild vom Verlaufe gewisser Epidemien, welche mit Bodeneinflüssen zusammenhängen.

Vf. gelangt nun zu einer Discussion der Ursachen der angedeuteten Verhältnisse der Grundluft und findet die Quelle der Kohlensäure, wie dies auch kaum anders zu erwarten war, in dem porösen Boden, aus dessen organischen Substanzen sowohl das Grundwasser als auch die Grundluft ihre Kohlensäure nehmen. Der Versuchsboden bestand aus Gerölle und war nur mit einer schwachen Humusschicht bedeckt. Aus dieser kann die Kohlensäure unmöglich stammen, schon deshalb, weil ihre Menge in der unmittelbaren Nähe der mit Humus bedeckten Oberfläche stets am geringsten ist, hingegen nach unten in dem Maasse zunimmt, als die Geröllschichten sich von der Humusschicht entfernen. Es ist dem Vf. am wahrscheinlichsten, dass organische Processe im Boden, welche vom Leben der niedrigsten Gebilde, der Protisten, wie sie Huxley, Häckel u. Andere auf dem Grunde des Meeres gefunden haben, auch die Hauptquelle der Kohlensäure im Boden sind. In diesem Falle darf man nicht übersehen, dass das organische Leben bezüglich der Kohlensäure ein zweifaches sein kann, einmal ein Kohlensäure verzehrendes, verminderndes, wie in der Pflanze, dann ein Kohlensäure ausscheidendes, vermehrendes, wie im Thiere. Beide Processe können im Boden nebeneinander gleichzeitig verlaufen, und die bei der Untersuchung gefundene Kohlensäure könnte vielleicht gar kein directer Ausdruck für die Intensität des kohlensäurebildenden Processes, sondern nur für die Differenz der Intensität der beiden Richtungen, der Kohlensäure ausscheidenden und verzehrenden organischen Thätigkeit sein.

Schliesslich fügt Vf. noch einige Betrachtungen über die Ursachen der verschiedenen Vertheilung der Kohlensäure in verschiedenen Tiefen und über die zeitweisen Schwankungen in gleichen Tiefen an. Die grosse Porosität des Münchner Geröllbodens (die von Wasser und Luft einnehmbaren Zwischenräume betragen nach vielen Messungen mehr als 35 p. c. des Volums dieses Bodens) liesse eine sehr gleichmässige Vertheilung der Kohlensäure in der Grundluft erwarten. Das Gesetz der Diffusion und der Vorgang der Ventilation lassen aber eine solche Gleichmässigkeit nie zu Stande kommen. Die Grundluft ist von der darüber stehenden freien Atmosphäre durch die Bodenoberfläche nur sehr unvollständig abgeschlossen, die Luft im Boden steht mit der Luft über ihm in ununterbrochenem Verkehr sowohl durch Diffusion, als auch durch Luftwechsel oder Ventilation. Diffusion und Ventilation sind wohl die Hauptursachen, weshalb selbst bei einer in allen Schichten ganz gleichmässigen Entwickelung der Kohlens. die oberen Schichten doch immer weniger davon enthalten würden als die unteren. Es ist sehr die Frage, ob nicht die beständig aus dem Boden kommende Kohlensäure einen wesentlichen Antheil am Kohlensäuregehalte der freien Luft und seinen Schwankungen hat. Roscoe hat durch eine Reihe von Bestimmungen die unerwartete Thatsache constatirt, dass die riesige Industrie von Manchester, welche wesentlich auf die Verbrennung von Steinkohlen angewiesen ist, mit all ihren Schornsteinen den Kohlensäuregehalt der umgebenden Atmosphäre nicht nachweisbar zu verändern vermag, so gross ist die sofortige Verdünnung in dem über Manchester wegziehenden Luftstrome.

Die Schwankungen des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre müssen daher von viel ausgedehnteren Kohlensäurequellen herrühren. Franz Schulze in Rostock hat im J. 1871 eine Festschrift zur 44. Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte veröffentlicht: Ueber den täglichen Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu Rostock, in der es Seite X heisst: „Nachdem ich wiederholt bemerkt hatte, dass mit dem Eintreten von Wind, welcher deutlich ausgesprochen Luft aus dem nordöstlichen Continente brachte, der Kohlensäuregehalt der Luft vergrössert war, und umgekehrt auf Südostwind von weiterer Erstreckung ein Sinken der Kohlensäuremenge folgte, glaubte ich mir sagen zu dürfen, dass das Meer der Herd einer beständigen Absorption von Kohlens. aus der Atmosphäre sei, und das Gleichgewicht des mittleren Gehaltes der Luft an Kohlensäure durch das Plus hergestellt werde, welches auf dem Lande aus den vulkanischen Exhalationen, aus thierischer Athmung, den Verwesungsvorgängen, Verbrennungsprocessen und anderen noch unklaren Vorgängen resultirt.“ Sollte vielleicht einer dieser unklaren Vorgänge auch der Kohlensäuregehalt der Grundluft sein? Die Grösse des Luftwechsels im Boden hängt von den gleichen Ursachen ab, wie der Luftwechsel in unseren Wohnungen, theils von der Grösse der Temperaturdifferenz, theils von der Kraft des Windes, welche entsprechend den vorhandenen Oeffnungen und Poren mehr oder weniger Luft in einem Raume wechseln machen. Ist der Boden wärmer als die Luft, so muss die Grundluft viel mehr ventilirt werden, als im umgekehrten Falle. Im Winter ist der Kohlensäuregehalt der Grundluft nicht blos deshalb viel geringer, als im Sommer, weil vielleicht bei niedriger Temperatur weniger Kohlensäure gebildet wird, sondern auch weil die über dem Boden liegende schwerere Winterluft die wärmere Grundluft mehr verdrängt: und im Sommer sammelt sich mehr Kohlensäure im Boden, nicht nur weil vielleicht mehr erzeugt wird, sondern auch weil die darüber befindliche Atmosphäre wärmer und leichter als die Grundluft ist, und diese viel weniger verdrängt und fortführt. Naturnothwendig setzt sich auch die äussere Windbewegung in den Boden hinein fort. Dass windige Tage den Kohlensäuregehalt der oberen Bodenschichten verringern, scheint schon aus den bisherigen Beobachtungen ziemlich deutlich herzorzugehen. In sofern der Kohlensäuregehalt der Grundluft nicht blos von der in einer gewissen Zeit erzeugten Menge des Gases abhängt, sondern auch von Diffusion und Ventilation, ist der Vorgang ein sehr complicirter, welcher zu seinem vollen Verständnisse noch zahlreicher Versuche und Beobachtungen bedarf. Ueber den Fortgang von Arbeiten in dieser Richtung hofft der Vf. in einiger Zeit wieder berichten zu können. (Sitzber. d. k. bayr. Akad.; N. Rep. Pharm. **21**. 677.)

8. Technische Chemie.

H. Hartmann, Beiträge zu dem gegenwärtigen Stande und der Zukunft der *Eisenindustrie in den Vereinigten Staaten Nordamerika's*: Illinois, Missouri, Wisconsin, Michigan. (B.- u. Hüttenm.-Z. **31**. 459.)

Ed. Schott, Der *Anbrand beim Eisenguss*. Eine der unangenehmsten Erscheinungen beim Eisenguss, namentlich bei dem Guss feinerer und zierlicherer Gegenstände, ist das Auftreten von ganz rauhen Flächen, die sich wie eine Feile anfühlen, dem Guss alle Schärfe nehmen, ihn ganz unansehnlich und fast unbrauchbar machen. Bei näherem Betrachten findet man, dass die rauhen Flächen durch eine Ansammlung von kleinen Erhabenheiten hervorgerufen werden, die den Guss stellenweise und bei gewissen Stücken bedecken. Bei grösseren oder geringeren Stärken ist der Guss, wie die sorgsame Herstellung es bedingt, glatt und schön. Die Erscheinung ist ganz unabhängig von den Formarbeiten, und selbst wenn letztere noch so sorgfältig ausgeführt sind, ist der Guss mit Körnern bedeckt, während die sauber hergestellte Fläche der Form den glättesten Guss hätte erwarten lassen. Der Grund kann also nur im Eisen liegen, und zwar in einer ganz besonderen Beschaffenheit desselben. Man hat den Grund auf chemischem Wege zu erforschen gesucht und will gefunden haben, dass die die rauhen Flächen bildenden Ausscheidungen ganz besondere Zusammensetzungen von Eisen und anderen Körpern sind, die sich von dem Eisen, auf dem sie ausgetreten, unterscheiden lassen. Damit ist zwar Etwas, aber noch nicht gesagt, wie diese Ausscheidungen sich bilden und was für mechanische Gründe dieselben bewirken, da es einfache chemische Processe nicht wohl sein können. Vf. spricht seine Ansicht über diesen Gegenstand folgendermaassen aus: Das Eisen im flüssigen Zustande ist und kann kein homogener Körper sein; die nach bestimmten Gesetzen entstandenen Zusammensetzungen von Eisen und Phosphor, Eisen und Schwefel, Eisen und Kohle, Eisen und Mangan, Eisen und Silicium u. s. w. bilden das Ganze; jede Zusammensetzung hat ihren ganz bestimmten Schmelzpunkt und erstarrt früher, als die andere, die dem höheren Schmelzpunkte angehört. (Den niedrigsten möchten Eisen u. Schwefel, Eisen und Phosphor einnehmen.) Wenn nun Mischungen, die nach dem Schmelzpunkte weit auseinander liegen, das Eisen bilden, so kommt es, dass ein Theil erstarrt ist, während der andere noch flüssig geblieben, welcher beim Zusammenziehen durch das Erkalten dann aus den im rothglühen-

den Zustande sogar noch offenen Poren herausgedrückt wird. Dies ist der sog. Anbrand, dem nach Erkennen des Grundes durch andere Erzmischung beim Hohofen oder Eisenmischung beim Umschmelzen abgeholfen werden kann. Schliesslich erwähnt Vf., dass er Proben vorzulegen im Stande ist, auf welchen sich, in Folge sehr grosser Differenzen in den Schmelzpunkten, erbsengrosse Kügelchen auf der Oberfläche befinden. Er führt noch zur Unterstützung seiner Ansicht an, dass den Giessereien, die sich eiserner Kerne, z. B. beim Gusse von Wagenbüchsen bedienen, die Erscheinung oft begegnet sein wird, dass die innere Fläche mit zum Theil dicken, oft plattgedrückten Ausscheidungen theilweise bedeckt ist, die dem gleichen Grunde ihre Entstehung verdanken. Das rascher am Kerne erkaltende Eisen zieht sich zusammen und wird dabei das innere noch flüssige Eisen aus den Poren der erstarrenden Flächen hinausgedrückt. Auch andere Erscheinungen lassen sich dadurch erklären. (B.- u. Hüttenm. Z. **31**. 441.)

R. Gasch hat im *Leuchtgase* Bestandtheile aufgefunden, welche auf die Leuchtkraft des Gases je nach Temperatur und Lage der Röhren verschieden einwirken. Er untersuchte nämlich die Theeröle, die sich in den Syphons angesammelt hatten. Die mit denselben vorgenommenen Destillationen ergaben, dass das Leuchtgas eine Menge verschiedenartiger Kohlenwasserstoffdämpfe mit sich führt, die man bisher nicht als Bestandtheile des Gases aufgeführt hat. So sind Oele darin vorhanden, die schon bei 65° C. sieden (Caproylwasserstoff?), sowie organische Schwefelverbindungen, deren Gegenwart den Schwefelgehalt schwefelwasserstofffreien Gases, abgesehen vom Schwefelkohlenstoff, erklärt. Unter anderen ist auch ein Oel vorhanden, welches schon bei 45° C. anfängt überzudestilliren und in dem reichlich Schwefelkohlenstoff nachgewiesen wurde. Die Theeröle aus den Syphons enthalten ziemlich viel Naphtalin. Je nach Temperatur, Jahres- und Tageszeit und je nach den örtlichen Verhältnissen wird nun das Gas Kohlenwasserstoffdämpfe absetzen oder aus den Syphons aufnehmen, an der Consumtionsstelle wird es anders beschaffen sein, wie in der Gasanstalt, im Sommer anders als im Herbst und Winter. (D. Ind.-Z. 1873. 4.)

Th. Koller, Tabellarischer Ueberblick über *Verfälschungen des Krapps*. (Must.-Ztg. **21**. 372.)

Internationaler Verein zur *Beschaffung reiner und billiger Farbstoffe*. Die Redaction der Musterzeitung kündigt an, dass ein mit ihr in Verbindung stehender Verein gegründet worden ist, der zum Zwecke haben soll, eine Centralstelle für alle Farbstoffe und alle in der Färberei angewandten Chemikalien zu sein. Alle Farbstoffe der Welt, welchen Namen sie auch tragen mögen, werden in dem Musterlager des Vereins zu finden sein, und es wird durch hinreichende Kräfte möglich sein, genau auf die Wünsche der Besteller einzugehen. Der Preis wird genau der der Fabricanten sein, es wird in keinem Falle ein höherer Preis gefordert werden, als in der Fabrik für das betreffende Product gezahlt wird. Ein zweiter Zweck aber, den der neue Verein verfolgen wird, ist der, nur reine und unverfälschte Producte den Consumenten zu liefern, und zur Erreichung dieser gewiss schwierigen Aufgabe ist mit der Redaction der Musterzeitung eine Versuchsstation verbunden worden, welche alle Producte, die zur Versendung kommen, einer chemischen Prüfung unterwirft und verfälschte oder schlechte Waare vom Versand sofort ausschliesst. So wird der Consument stets nur so viel für die benöthigten Producte bezahlen, als ihr wirklicher Werth beträgt. Der Verein, welcher zu seinen Mitgliedern alle Abonnenten der Musterzeitung zählt, ist durch seine Verbindung mit den grössten europäischen Fabriken von Farbstoffen u. Chemikalien natürlich in der Lage, alle Producte zu Preisen zu liefern, zu welchen selbstverständlich kein Kaufmann dieselben liefern kann, eben zu den Preisen, zu welchen der Fabricant seine Waaren an Consumenten verkauft. Jeder Abonnent der Musterzeitung, der sich beim Vorsitzenden meldet, erhält gratis eine Mitgliedskarte und hat von dieser Zeit an das Recht, für die Dauer eines Jahres alle Farbstoffe, Chemikalien, Verdickungsmittel, Druckformen, kurz Alles, was in der Färberei und den verwandten Fächern gebraucht wird, aus dem Vereine, der sein Musterlager in Breslau hat, zu beziehen. Sowohl en gros als en détail können die Anilinfarben und ähnliche Producte, jedoch nur en gros die Chemikalien und Farbhölzer bezogen werden. Die Musterzeitung wird das Organ für alle Veröffentlichungen des Vereins sein: wöchentlich werden daselbst die Preisnotirungen und alle auf die neue Einrichtung bezüglichen Bekanntmachungen zu finden sein, auch Muster direct über die Resultate der neu für den Verein acquirirten Farbstoffe etc. Auskunft geben und die Fabricanten werden den Verein selbstverständlich von allem Neuen auf dem Gebiete der Färberei in Kenntniss setzen. Alle Zuschriften sind an dessen Vorsitzenden Dr. Ferd. Springmühl in Breslau, Domplatz 2 zu richten. (Must.-Z. **21**. 369.)

Hoffmann, *Pergamentflüssigkeit*. Diese besteht aus Guttapercha, die in Aether erweicht und angequollen ist. Sie eignet sich vorzüglich dazu, Bildern, Karten etc. einen schönen und schützenden Ueberzug zu geben. Jeder Schmutz lässt sich von derartig überzogenen Gegenständen mit einem feuchten Lappen entfernen. Leicht verwischbare Kohle- und Kreidezeichnungen werden unverwischbar fixirt, wenn man jene Flüssigkeit mittels eines Refraicheurs, staubförmig zertheilt, aufspritzt. Der Aether verdunstet nämlich und die

Guttapercha bildet einen äusserst dünnen, aber dennoch schützenden Ueberzug auf der Zeichnung. Es ist jene Flüssigkeit für diese Zwecke zuerst in Anwendung gebracht von dem technischen Chemiker DE SOUWAGZON aus Berlin. (D. Ind.-Ztg. 1873. 8.)

Ueber Eigenschaften, Prüfung und Nachweisung einiger häufig vorkommenden fetten Oele des Pflanzenreiches;

von

G. GLÄSSNER.

Zu den schwierigsten Aufgaben eines Apothekers und Chemikers gehört die Untersuchung der fetten Oele. Im Aussehen und spec. Gewichte sehr ähnlich, zeigen diese Stoffe auch bei oberflächlicher chemischer Untersuchung nur geringe Unterschiede und lassen den Untersuchenden, namentlich wenn er Gemische der Oele vor sich hat, über die wahre Natur derselben häufig im Zweifel. Und doch ist es nicht nur für den Apotheker, sondern namentlich auch für das Publicum, gar häufig von höchster Wichtigkeit, die Reinheit irgend eines Oeles unzweifelhaft festzustellen.

Die fetten Oele des Pflanzenreiches sind ungemein verbreitet und finden sich, in besonderen Zellen eingeschlossen, in einer grossen Menge von Samen und Früchten. Behufs Gewinnung der Oele werden die einschliessenden Zellgewebe gehörig zerkleinert und entweder durch Pressen, oder durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff oder Canadol ölfrei gemacht. Von letzteren Substanzen werden die Oele dann durch Destillation befreit. Solche Oele, welche zum Brennen dienen sollen, werden durch Schwefelsäure von dem sie verunreinigenden Schleime befreit, stark gefärbte Oele können durch Einwirkung des Lichtes oder der schwefligen Säure, oder der Chromsäure gebleicht werden. Auch Lösungen von übermangansaurem Kali werden zu demselben Zwecke gebraucht.

Die fetten Oele sind Gemenge von Glyceriden der fetten Säuren und Oelsäuren. Sie sind meist flüssig, specifisch leichter als Wasser und in diesem fast unlöslich. Leicht löslich sind sie in Aether, Chloroform und ätherischen Oelen, schwer löslich in Alkohol, mit alleiniger Ausnahme des Ricinusöles. Sie vermögen Schwefel und Phosphor zu lösen. Werden fette Oele mit Aetzalkali-Lösung geschüttelt, so findet eine Zerlegung statt, indem sich die fetten Säuren und Oelsäuren mit dem Alkali verbinden und Glycerin ausgeschieden wird (Seifenbildung). Auch andere Metalloxyde wirken auf fette Oele ein und bilden mit ihnen mehr oder weniger feste Verbindungen, die Pflaster. Erhitzt bis auf ungefähr 300° C. verflüchtigen sie sich unter Zersetzung. Die Säuren werden frei, während das Glycerin, an freier Luft bekanntlich nicht unzersetzt flüchtig, Dämpfe von Akroleïn ausstösst, leicht erkennbar durch den stechenden Geruch. Conc. Schwefelsäure zerlegt die Oele, tritt mit der Basis zu Glycerinschwefelsäure zusammen und macht die Fettsäuren frei. NO_5,Cl,Br,J bilden Substitutionsproducte. Auf Papier hinterlassen fette Oele einen Fleck, der selbst beim Erwärmen nicht verschwindet.

An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und werden allmälig dickflüssiger. Auf diese ihre Eigenschaft gründet sich die Eintheilung der fetten Oele in solche, die allmälig ganz austrocknen und in solche, die nur schmierig und zähe, nie aber, selbst nicht in dünner Schicht, zu einer festen Masse werden. Erstere finden daher Verwendung zu Firnissen und Anstrichfarben. Die nicht trocknenden Oele nehmen mit der Zeit einen unangenehmen ranzigen Geruch und Geschmack an. Dieses Ranzigwerden ist eine wahre Gährung, welche durch Gegenwart von fäulnissfähigen Stoffen, wie Schleim und Eiweiss, befördert wird, und in Folge deren neben anderen Producten auch fette Säuren entstehen.

I. *Nicht trocknende Oele.*

Solche Oele lassen sich durch die Elaïdinprobe erkennen. Werden vier Theile Oel und zwei Theile NO_5 von 1,20 sp. Gew. in ein Reagensglas gegossen und wird hierzu ein halber Theil Kupferspäne gesetzt, so entwickelt sich schon in der Kälte salpetrige Säure und diese bewirkt, ohne selbst verändert zu werden, eine Umwandlung der Oelsäure ($C_{36}H_{34}O_4$) in die isomere Elaïdinsäure, eine feste, weisse Masse, welche erst bei +45° schmilzt, und unverändert flüchtig ist. Ist die angewendete Salpetersäure concentrirter, so findet die Entwickelung der salpetrigen Säure in so stürmischer Weise statt, dass häufig die Flüssigkeit aus dem Glase herausgeschleudert wird. Auch beim Mischen gleicher Volume Oel und rother rauchender Salpeters. tritt die Elaïdinreaction ein. Die wichtigsten nicht trocknenden Oele sind:

1. *Mandelöl*, sp. Gew. = 0,917 bis 0,920; wird aus den Samen von *Amygdalus communis* gepresst. Klar, dünnflüssig, schwach hellgelb. Geschmack angenehm mild. Fast geruchlos, erstarrt erst bei

—20°. Löslich in 60 Theilen Alkohol, enthält fast nur Oleïn und etwas sog. Margarin. Darf nicht ranzig riechen. Als Verfälschungen werden aufgeführt: Mohnöl, Baumwollsamenöl, Erdmandelöl, Schmalzöl, Sesamöl, Provenceröl. Die Elaïdinprobe giebt bei reinem Oele nach 3—4 Stunden eine weisse oder schwachgelbliche Masse. Rothe Färbung derselben deutet auf Sesamöl. Ist die Masse von Oelstreifen oder Tropfen durchsetzt, so sind trocknende Oele vorhanden. Fünf Tropfen Oel, mit einem Tropfen HO,SO_3 gemischt, werden trüb und gelblich, nie aber dunkel gefärbt. 5 Volume Oel mit einem Volum Kalilauge von 1,34 geschüttelt, geben ein weisses Liniment. Gleiche Volume rothe rauchende Salpeters. und Oel zeigen an der Berührungsstelle eine schmale, hellgrüne Zone, welche selbst in der Elaïdinmasse noch bleibt, bei Gegenwart von nur wenig Olivenöl indess hellblaugrün wird, und sich weit nach obenzu ausdehnt. 6 Theile Oel und 1 Theil Chlorkalk nebst etwas Wasser zusammengerieben geben ein Liniment, aus dem sich das Oel sehr bald wieder abscheidet (Unterschied von Mohnöl).

2. *Olivenöl*, sp. Gew. = 0,910; aus den Früchten von *Olea europaea* gewonnen. Blassgelblich oder farblos. Geruch und Geschmack angenehm. Besteht hauptsächlich aus sogen. Margarin und Oleïn. Einige Grade über Null scheidet sich ersteres krystallinisch aus und bewirkt dadurch das Erstarren des Oeles. Das Olivenöl wird bei der Elaïdinprobe nach etwa 2 Stunden trübe und nach 6 Stunden fest und weiss.* Beim Umrühren zerbröckelt die Masse, die bei Gegenwart von $^1/_{20}$ Mohnöl talgartig, mit $^1/_{10}$ von diesem Oele kaum fester als Schmalz sein würde. Das Erstarren der Elaïdinmasse beginnt nach Soubeiran mit reinem Oele nach 43—59 Minuten, bei Gegenwart von Mohnöl oft erst 80 Minuten später. 10 Theile Oel, mit einem Theile Ammoniak geschüttelt, geben ein dickes Liniment, während Mohnöl unter gleichen Umständen eine bröcklige Masse bilden würde. Gleiche Volume rothe rauchende Salpetersäure und Oel zeigen an der Berührungsstelle einen prachtvoll blaugrünen Ring, der nach oben zu allmälig blasser wird. 5 Theile Olivenöl und ein Theil Kalilauge von 1,34 sp. Gew. bilden ein Liniment von der Farbe des Oeles. Als Verfälschungen werden angegeben: Rüböl, Leinöl, Mohnöl, Madiaöl, Baumwollsamenöl.

Trocknende Oele lassen sich bei der Elaïdinprobe leicht erkennen. Aetherische Oele, welche dem gewöhnlichen Baumöl zuweilen zugesetzt werden, um den Eingangszoll niedriger zu machen, schwimmen auf der Elaïdinmasse unverändert. Sesamöl würde diese roth färben. Schmalzöl erstarrt 4—5° früher als Olivenöl. Hauchecorne giebt zur Erkennung des reinen Olivenöles folgende Reaction an: Werden 3 Thle. Olivenöl mit einem Gemische von 3 Thln. Salpeters. von 40° u. 1 Thle. Wasser im Dampfbade erwärmt, so wird reines Oel klarer und hellergelb. War das Oel mit Samenöl verfälscht, so färbt sich das Gemisch roth. Während das Puglieser oder Gallipoliöl gelb und klar ist, hat das Calabreser Oel häufig eine grünliche Farbe, die durch Zusatz von Farbstoffen, aber auch durch Kupfergehalt hervorgebracht sein kann. Die Nachweisung des Kupferoxydes im Olivenöl ist in vielen Fällen nicht ganz leicht. Ist die Menge des gelösten Kupferoxydes gross, so möge man einen blanken eisernen Spatel in das Oel legen, etwas Salzsäure zufügen und im Wasserbade 3—4 Stunden erwärmen. Auch durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure lässt sich ein Theil des Kupferoxydes dem Oele entziehen. Die wässrige Flüssigkeit wird dann durch ein angefeuchtetes Papier filtrirt, zur Trockne verdampft, geglüht, das Kupferoxyd aus der Asche mit Salzsäure aufgenommen und durch Ammoniak, Schwefelwasserstoff oder Ferrocyankalium nachgewiesen. Aber alle diese Proben geben, da das Kupferoxyd an organische Säuren gebunden war, keineswegs stets ein sicheres Resultat. Zur quantitativen Bestimmung des Kupferoxydes hält Vf. folgendes von ihm selbst mehrfach angewandtes Verfahren für geeignet. Eine gewogene Menge Oel wird mit chemisch reiner Salzsäure übergossen, über der Spirituslampe zum Kochen erhitzt und chlorsaures Kali in kleinen Portionen zugesetzt. Das Oel zersetzt sich allmälig und bildet nach einiger Zeit eine schaumige, in der Kälte fest zusammenbackende Masse. Man filtrirt, stumpft in der wässrigen Lösung die Säure theilweise ab und leitet unter stetem gelinden Erwärmen Schwefelwasserstoff ein. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt. Die bei der ersten Filtration zurückgebliebene Masse wird geglüht, aus der Asche das Kupferoxyd mit Säuren aufgenommen und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Beide Niederschläge von Schwefelkupfer werden alsdann vereinigt und quantitativ bestimmt. Etwas einfacher ist es, das verdächtige Olivenöl mit starker Aetzlauge zu verseifen, die Seife durch Salzsäure zu zerlegen, die Salzlösung durch Filtration von den Oelsäuren zu befreien und im Filtrate das Kupfer nachzuweisen. Indess halte ich diese Methode für weniger sicher als die vorhergehende. Bleioxyd lässt sich (nach Hager) durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure aus dem Oele ausziehen und durch Schwefelsäure nachweisen.

3. *Rüböl*, sp. Gew. = 0,910. Aus den Samen von *Brassica Napus*, *Br. campestris* u. a. durch Pressen gewonnen. Das frisch gepresste Oel ist von gelber bis gelbgrüner Farbe, ziemlich dickflüssig. Nur das zum Brennen benutzte Oel wird mit Schwefels. raffinirt, enthält also keine Schleimbestandtheile, während diese bei dem Speiseöle noch vorhanden sind. Das Rüböl ist fast reines

---

* Nach Knapp wird ein Gemenge von einem Theile Untersalpetersäure mit 33 Thln. Olivenöl fest in 70 Minuten

mit 50 Thln. Olivenöl fest in 78 Minuten
mit 100 „ „ „ „ 130 „
mit 400 „ „ „ „ gar nicht mehr.

Oleïn und liefert beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser ein schmieriges Pflaster. Reines Rüböl liefert beim Schütteln mit $^1/_5$ Volum Kalilauge von 1,34 eine weisse Masse, bei der Elaïdinprobe wird das Oel nach etwa 5—6 Stunden fest. Als Verfälschungen werden angegeben: Leinöl, Hanföl und Thran. Bei Gegenwart von Leinöl wird das Liniment mit Kalilauge grünlich und färbt sich, zum Kochen erhitzt, gelbbraun. Bei Gegenwart von Thran würde in letzterem Falle eine rothe Färbung eintreten, Hanföl ein braunes und starres Liniment liefern. Schon eine geringe Menge Thran lässt sich durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure nachweisen. Der Säuretropfen zertheilt sich in dem Oele sogleich in fadenförmige Streifen, welche in wellenförmiger Bewegung nach dem Boden zulaufen, und erst roth, später schwarz gefärbt sind. Mit gleichen Volumen Schwefels. versetzt, färben sich Rüböl und Hanföl dunkelgrün. Noch $^1/_{1000}$ Thran soll beim Zusatz von etwas syrupartiger Phosphorsäure durch eine aus Roth in Schwarz übergehende Färbung erkannt werden. Giebt man 15 Tropfen Rüböl in eine Porcellanschale und lässt einen Tropfen Schwefels. hinzufallen, so bildet sich um die Säure ein grünblauer Hof mit braunen Streifen. Mit gleichen Volumen rother rauchender Salpeters. versetzt, bildet sich bei reinem Oele an der Berührungsstelle eine braunrothe, nach unten zu grünlich auslaufende Zone. Sollte von der Raffination her noch Schwefelsäure dem Oele anhaften, so lässt sich diese auf folgende Art nachweisen. Gleiche Volume Oel und chemisch reine concentrirte Sodalösung werden tüchtig geschüttelt, etwas Kochsalzlösung zugesetzt und abermals geschüttelt. Ist das Oel säurefrei, so steigt es nach einigen Minuten Ruhe empor und sammelt sich oben an. Ist es dagegen säurehaltig, so bildet sich sogleich eine weisse, je nach dem Säuregehalte mehr oder weniger consistente Emulsion. Die Sodalösung muss indess ganz frei von Aetzalkali sein, da letzteres auch mit säurefreiem Oele eine Emulsion bildet.

4. *Sesamöl*, sp. Gew. = 0,923; wird aus den Samen von *Sesamum orientale* gewonnen. Gelbes, bis hellbraungelbes, nicht unangenehm riechendes Oel, das bei —5° erstarrt und fast nur aus Oleïn besteht. Mit Bleioxyd und Wasser gekocht, giebt es ein schmieriges Pflaster. Werden gleiche Volume des Sesamöles und eines abgekühlten Gemisches von conc. Schwefels. und Salpetersäure in Berührung gebracht, so entsteht eine blaugrüne Mittelzone. Durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff wird die Färbung noch schöner grün und hält sich länger. Bei der Elaïdinprobe wird das Oel fest und gelblich bis roth gefärbt. Die Nachweisung des Sesamöles in Gemischen mit anderen Oelen ist an den betreffenden Stellen angegeben.

5. *Palmöl*, wird aus den grünen Schalen von *Elaïs guyanensis* gewonnen. Gelb, schmilzt bei +27°, besteht vorzugsweise aus sogen. Margarin und Oleïn. Wird leicht ranzig und ist dann schwerer schmelzbar. Durch Erhitzen bei Zutritt von Luft lässt es sich entfärben. Mit Aetzalkali bildet es eine gelbe Seife.

6. *Sogenanntes Schmalzöl.* Lässt sich nach Ihlo dadurch bereiten, dass 32 Theile Rüböl mit einem Theile feingepulverter Kartoffelstärke im Sandbade erhitzt werden, bis ein süsslicher Geruch auftritt. Nach dem Erkalten, Absetzen und Filtriren erhält man ein klares, gelbliches, angenehm süsslich riechendes und schmeckendes Oel, das bei + 6—8° C. erstarrt und sich zur Anfertigung von wohlriechenden Oelen eignet.

II. *Trocknende Oele.*

Bleiben solche längere Zeit in Berührung mit der Luft, so absorbiren sie Sauerstoff, werden immer dicker und trocknen schliesslich ganz ein. Im Gegensatze zu den nicht trocknenden Oelen wird diese Oxydation durch Gegenwart von Schleim oder Eiweiss verzögert und trocknen daher die Oele um so rascher, je vollständiger man solche Stoffe daraus entfernt. Durch Zusatz von Metalloxyden, wie Zinkoxyd, Bleioxyd wird das Austrocknen noch beschleunigt. Sie finden Verwendung zu Firnissen und Anstrichfarben. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf trocknende Oele entstehen unter anderen Kork- und Pimelinsäure. Die Elaïdinreaction tritt indess, da Leinölsäure durch salpetrige Säuren nicht fest wird, nicht auf. Die Zusammensetzung dieser Säure, die auch im Mohnöle vorkommt, ist $C_{32}H_{28}O_4$.

Alle trocknenden Oele, mit Bleioxyd und Wasser gekocht, geben schmierige Pflaster, die jedoch mit der Zeit austrocknen.

1. *Leinöl*, sp. Gew. = 0,930; wird aus den Samen von *Linum usitatissimum* gewonnen. Grünlich gelb, von eigenthümlichem Geruche und Geschmacke. Dickgüssig. Wird erst bei —16 bis 20° fest. Mit salpetriger Säure versetzt, färbt es sich roth. Mischt man gleiche Volume Oel und rothe, rauchende Salpeters. in einem Reagensglase, so färbt sich das Gemisch erst grün, dann nach oben zu roth. Oft ist die Reaction so heftig, dass die Flüssigkeit zum Glase herausgeschleudert wird. Werden 5 Volume Oel mit einem Volum Kalilauge von 1,34 kräftig geschüttelt, so bildet sich ein grünlich gelbes Liniment, welches beim Kochen gelbbraun und flüssig wird. Hanföl würde unter diesen Umständen eine braune und starre Masse bilden. Beim Mischen gleicher Volume Schwefels. und Leinöl entsteht eine grüne Färbung.

2. *Mohnöl*, spec. Gew. = 0,913—0,924; wird aus den Samen von *Papaver somniferum* bereitet. Blassgelb, im Alter weiss, frisch von angenehmem Gaschmack. Es ist dünnflüssig und findet im gebleichten (ranzigen, daher leicht austrocknenden) Zustande Verwendung in der Oelmalerei. Das Mohnöl erstarrt bei —18° In Berührung gebracht mit einem gleichen Volum rother rauchender Salpetersäure bildet sich eine dunkelgrüne, nach oben hin rosaroth erscheinende Mittelzone. 8 Thle. Mohnöl, mit einem Theile guten Chlorkalk angerieben, geben ein Liniment, aus dem sich das Oel nur schwierig trennt. (Unterschied von Mandelöl.) Werden 10 Theile Mohnöl mit 2—3 Theilen

Schema zur Unter-

bei gew.

5 Vol. Oel werden mit 1 Vol. Kalilauge von 1,34 tüchtig geschüttelt. Die Masse ist:	Schneeweiss: Mandelöl, sehr gutes Rüböl, gebleichtes Olivenöl.	Gelblich: Mohnöl, Olivenöl, Rüböl, Sesamöl.
In einem Reagensglase werden vorsichtig gleiche Volume Oel und rothe rauchende Salpetersäure zusammengegossen. An der Berührungsstelle bildet sich eine Mittelzone, diese ist	schmal und hellgrün, das Oel selbst wird flockig und undurchsichtig: Mandelöl.	dunkelgrün, nach oben zu rosa: Mohnöl.
		10 Tropfen Oel und 2 Tropfen
In einem Reagensglase wird das Oel mit concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, die Berührungsstelle des Oeles und der Säure ist gefärbt:	Schön grün mit braunen Streifen: Rüböl.[1]	Gelb, beim Schütteln bräunlich olivengrün: Mohnöl, Madiaöl.
Bei der Elaïdinprobe wird die Oelmasse:	Fest, krümlich und weiss: Olivenöl, Mandelöl, gebleichtes Rüböl.	Fest, krümlich u. gelblich: Rüböl.
Beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser entsteht Pflaster, dessen Consistenz ist:	Fest: Olivenöl.	schmierig: Rüböl, Mandelöl, Sesamöl.
Löslichkeit eines Theiles Oel in Alkohol:	1 : 1 Ricinusöl.	1 : 25 Mohnöl.
Das spec. Gew. der Oele ist:	0,913 Mohnöl und Oel von Brass. Nap.	0,914 Mandelöl und Oel von Brass. camp.
Temperaturen nach Celsius, bei denen die Oele aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen.	—27° Hanföl.	—18° Ricinusöl.

+ 2,5° + 6° bis + 8°
Olivenöl, Schmalzöl.

suchung der fetten Oele

Temperatur.		nach dem Aufkochen.		
Grünlich: Leinöl, Hanföl, kupferh. u. knstl. gefärbte Oele.	Rosa: Raffinirtes Rüböl.	Braun u. starr: Hanföl.	Gelbbraun und flüssig, Leinöl.	Roth Thran.
breit und schön hellblaugrün: Olivenöl.	braunroth: Leberthran.	grün, nach oben roth: Leinöl.	braunroth, nach unten grünlich: Rüböl.	das ganze Oel färbt sich nach einiger Zeit roth: Leinöl.
Schwefelsäure	Gleiche Volume Oel und Säure			
Rothe, bald in Schwarz überg. Streifen, ziehen sich in Schlangenwindungen durch d. Flüssigkeit: Thran.	ohne Schwefelkohlenstoff			m. Schwefelkhstoff
	beim Schütteln schön dunkelgrün: Rüböl.	grün: Leinöl, Hanföl.	roth: Thran.	mit d. 20fach. Vol. Schwefelkohlenst. prachtvoll violette, rasch in Braun übergeh. Färbung: Thran.
Fest und roth: Sesamöl.	Wachsartig u. weiss: Ricinusöl.	In d. Elaïdinm. zeig. sich Oelstr. u. Tropf.: Oelgemische, in den. sich trocknende Oele befinden.	Unverändert: Leinöl, Mohnöl, Nussöl.	Aether. Oele zur Geruchscorrection dem Olivenöle zugesetzt, schwimmen auf dem Elaïdin.
schmierig, doch mit der Zeit trocknend: trocknende Oele.				
1 : 30 Hanföl.	1 : 40 Leinöl.	1 : 60 Mandelöl.		
0,918 Olivenöl.	0,923 Sesamöl.	0,926 Sonnenblumenöl.	0,950—0,970 Ricinusöl.	0,930 Leinöl.
—16° bis —20° Leinöl.	—16° Sonnenblumenöl.	—6° Oel von Brassic. Napus.	—4° Oel von Brass. camp.	—5° Sesamöl.
—20° bis —25° Mandelöl.				

Schwefels. gemischt, so färbt sich die Flüssigkeit Anfangs rein gelb, und erst später beim Umrühren bräunlich olivengrün. Es tritt hierbei eine Temperaturerhöhung auf, über welche Maumené nähere Mittheilungen gemacht hat. Werden 50 Grm. Oel mit 10 C.-C. Schwefels. von 66° B. geschüttelt, so steigt die Temperatur bei einem Gemische v. Mohnöl u. Olivenöl auf 70—80°, bei reinem Olivenöl auf nur circa 42°. Die Elaïdinprobe lässt das Mohnöl unverändert und lassen sich etwaige Verfälschungen mit nicht trocknenden Oelen hierdurch leicht nachweisen.

3. *Ricinusöl*, spec. Gew. = 0,950—9,970; wird aus den Samen von *Ricinus communis* gewonnen. Das Ricinusöl enthält zwei fette Säuren, die Ricinstearinsäure und die Ricinölsäure, neben Glyceryloxyd und einem Harze Bei der trockenen Destillation liefert Ricinusöl Oenanthol, und bei der Oxydation mit NO_5 Oenanthylsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert es Caprylalkohol und Brenzölsäure. Werden die Schalen vor dem Auspressen von den Samen entfernt, so ist das Oel ganz farblos, geröstete Samen geben ein gelbes Oel. Das amerikanische Oel ist reicher an Ricinstearin als das westindische und französische und wird daher auch schon bei geringer Kälte dick und trübe. Das Oel ist dickflüssig, farblos oder schwach gelblich und klar. Der Geschmack ist milde, hintennach etwas kratzend. An der Luft wird es leicht ranzig und trocknet aus. Bei —18° erstarrt es. In absolutem Alkohol ist es leicht löslich. Werden 3 Theile Ricinusöl, gelöst in gleichviel Schwefelkohlenstoff, ganz allmälig mit 2 Theilen roher Schwefelsäure gemischt, so scheidet sich das Ricinusöl als eine schmierige, weissliche bis röthliche Masse ab, welche sich selbst in einem grossen Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff nicht löst. In diesem ist dann das Oel erst nach dem Auswaschen löslich. Bei der Elaïdinprobe nimmt das Oel Anfangs eine weissliche Farbe an und erstarrt erst nach 6—8 Stunden zu einer wachsähnlichen Masse (Ricinelaïdin). Als Verfälschungen werden Sesamöl oder gebleichtes Sonnenblumenöl angegeben. In diesem Falle ist das Oel bei der Elaïdinprobe Anfangs gelblich, röthlich oder roth und bildet später eine mehr oder weniger weiche, gelbliche oder bräunliche Masse. Reines Oel wird bei +30—35° von einem gleichen Volum Alkohol klar gelöst, sobald es indess über 5 p. c. fremdes Oel enthält, bleibt die Lösung trübe.

Die Tabelle auf S. 60 u. 61 giebt eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Prüfungsmethode. In aller Schärfe werden die hier anzuführenden Reactionen zwar nur bei unverfälschten Oelen auftreten, allein in den meisten Fällen und namentlich, wenn das Gemisch nicht zu complicirt ist, werden sie doch hinreichend sein, über ein vorliegendes Oel genügenden Aufschluss zu geben. Was die zu den Versuchen angewendete Kalilauge betrifft, so muss dieselbe mit chemisch reinem Kali bereitet werden. Die von dem Vf. angewandte rothe rauchende Salpetersäure hatte ein spec. Gew. von 1,40. Zu den Bestimmungen des spec. Gewichtes werden sich die vom Universitätsmechanikus Desaga in Heidelberg verfertigten Oleometer mit Vortheil verwenden lassen. (Arch. Pharm. **199**, 201.)

Kleine Mittheilungen.

Will. Crokes hat das *Atomgewicht des Thalliums* durch Umwandlung des Metalles in Nitrat von Neuem bestimmt und die Zahl 203,642 gefunden. Für NO_3 = 61,889. (Sauerstoff = 15,960 und Stickstoff = 14,009 nach Stas). (Chem. N. **26**. 231.)

J. L. Soret, Vergleichung der *Intensität der Wärmestrahlen* der Sonne und eines in der Knallgasflamme erhitzten Körpers. (Arch. Sc. Phys. Natur. **45**. 252.)

F. C. Donders, Der *Athmungsprocess als eine Dissociationserscheinung* aufgefasst. (Chem. N. **26**. 243.)

Untersuchungen über die anorganischen Bestandtheile des Blutes, von Ad Jarisch. Vf. hat Hundeblut analysirt und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Die Aschenmenge des frischen Blutes betrug im Mittel 0,864 p. c. Die erste der beiden folgenden Tabellen enthält die procentige Zusammensetzung der Asche. Die beiden letzten Rubriken beziehen sich auf Untersuchungen von Hundeblutasche, welche F. Verdeil 1849 im Laboratorium von J. v. Liebig in Giessen ausgeführt. Dieser nahm Blut von Hunden, die er mit Fleisch (A) und andererseits von solchen, die er mit Brod und Kartoffeln (B) gefüttert hatte.

	Arterielles Blut			Venöses Blut	Verdeil	
	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV.	A	B
Phosphorsäureanhydrid	13,44	11,84	13,00	11,02	13,96	11,69
Schwefelsäureanhydrid	4,08	4,72	3,28	3,97	1,71	1,08
Chlor	30,55	33,73	30,98	30,48	30,25	30,94
Kohlensäure	—	—	—	—	0,53	0,37
Kali	4,43	3,54	3,66	3,70	15,16	19,16
Natron	41,00	44,73	40,48	41,81	32,19	29,03
Kalk	1,01	1,61	1,25	1,13	1,10	0,70
Magnesia	0,79	0,75	0,64	0,41	0,67	4,38
Eisenoxyd	9,14	6,58	7,56	10,08	12,75	8,65

Die Differenzen in Bezug auf die Alkalien glaubt Vf. auf einen Fehler in der Bestimmungsmethode Verdeil's zurückführen zu sollen, wogegen Liebig in einer Bemerkung zu vorstehender Abhandlung hervorhebt, dass der Alkaligehalt des Blutes überhaupt wechselnd ist. Verdeil bestimmt ferner „die Aschenmenge des frischen Blutes im Mittel zu 6,45 p. c." Diese grosse Abweichung von des Vf.'s Resultaten glaubt letzterer auf einen Druckfehler zurückführen zu müssen, wogegen Liebig der Ansicht ist, dass sich Verdeil's Zahl ohne Zweifel auf trocknes Blut bezieht. Auf frisches Blut berechnet geben die Untersuchungen des Vf's. folgende Resultate:

	Nach Analyse Nr. I.	Nach Analyse Nr. II.	Nach Analyse Nr III.	Nach Analyse Nr. IV.
Phosphorsäureanhydrid	0,1191	0,1062	0,1123	0,0966
Schwefelsäureanhydrid	0,0362	0,0423	0,0298	0,0347
Chlor	0,2705	0,3026	0,2821	0,2669
Kali	0,0392	0,0318	0,0338	0,0324
Natron	0,3631	0,4012	0,3686	0,3661
Kalk	0,0090	0,0144	0,0114	0,0099
Magnesia	0,0070	0,0067	0,0058	0,0036
Eisenoxyd	0,0809	0,1412	0,0688	0,0883
Gesammtasche gef.	0,8856	0,8971	0,9106	0,8755
„ ber.	0,8643	0,8969	0,8562	0,8385

(Ann. Chem. Pharm. 163. 236.)

Technische Notizen.

Ueber Fulmar-Oel und verschiedene flüssige Fette, welche von Vögeln abstammen. Auf der westlichsten der Hebriden, dem Felseneilande St. Kilda, wird der in arktischen Gegenden einheimische, auch bis an den deutschen Küsten herab vorkommende Eissturmvogel, *Procellaria glacialis L.* oder *Fulmar glacialis* (Fam. Procellaria) viel als Nahrungsmittel benutzt. Von diesem Vogel stammt das sogen. Fulmar-Oel. Das Oel hat eine schwach röthliche Sherryfarbe und einen eigenthümlichen penetranten Geruch und soll nach Stanfort sonst die Eigenschaften des Leberthrans besitzen. Es besitzt das spec. Gewicht von 0,992, löst sich in Aether, wenig in heissem (8 p. c.) und noch weniger (1 p. c.) in kaltem Alkohol, enthält eine Spur Jod und giebt mit Schwefelsäure die Farbenreaction des Leberthrans; die Seife zeigt den eigenthümlichen Geruch des Oeles. — In einem an diese Mittheilung Stanford's sich knüpfenden Aufsatze von P. J. Simmonds werden noch folgende Vögel zur Gewinnung fetter Oele benutzt: 1. Der Pinguin, *Diomedea chilensis*, von welchem Vogel mehrere Millionen auf den Falklandsinseln leben. Mit 10—15 Mann ausgerüstete Schooner werden einzig und allein zur Gewinnung des Oeles dorthin gesendet u. kehren oft mit 25—30000 Gallonen Oel nach 4—6 wöchentlicher Campagne heim. 11 Vögel liefern etwa 1 Gallon. Das Oel kommt nur nach London und dient ausschliesslich zum Glätten von Leder. 2. Der Hammelvogel, *Procellaria obscura*, auf Neu-Seeland und anderen Inseln des stillen Meeres. Die jungen Vögel liefern viel Oel, das, wenn sie gedrückt werden, aus dem Munde ausfliesst. (Auch der Fulmar und der Albatros speien, wenn sie angegriffen werden, Oel aus.) Das Oel gilt als besonders gutes Mittel gegen Rheumatismus (als Liniment) und dient als Speise u. zum Brennen. Es

ist dem Gänsefett sehr ähnlich. 3. Der Fregattenvogel, *Tachypetes aquila L.*, dessen Fett nach LABAT ebenfalls zu Einreibungen bei Hüften dient. 4. Die Sturmschwalbe, *Procellaria pelagica L*, deren Fett zum Brennen dient. Die Bewohner der Faröer ziehen nur einen Docht durch den Körper, um sich eine Lampe zu machen. 5. Der Strauss, *Struthio Camelus L.* Das Straussenfett, dass die Straussenjäger nach dem Abbalgen sofort ausschmelzen und in der Haut der Beine und Zehen aufbewahren, wird auf Brot gegessen und zur Speise verwendet, gilt auch örtlich als Antirheumaticum, innerlich als eröffnendes Mittel bei biliösen Affectionen. Auch das Fett des neuholländischen Kasuar, *Dromaeus Novae Hollandiae*, durch Auskochen der von den Federn befreiten Haut gewonnen, dient gegen Rheumatismus als Liniment. 6. *Steatornis caripensis*, ein nächtlicher Vogel Südamerikas, in der grossen Höhle von Guachara (Cumana) in zahlloser Menge lebend, wird nach HUMBOLDT von den Indianern zur Gewinnung seines Fettes gejagt. 7. Die Wandertaube, *Columba migratoria L.*, deren Fett (vorzüglich das der jungen Tauben) von den nordamerikanischen Indianern ausgeschmolzen und als Butter benutzt wird. (Pharm. Journ. and Transact.; durch N. Jahrb. Pharm. 37. 180.)

Zur Aufbewahrung von Chemikalien fertigt Töpfer NOAK in Bockwitz bei Mückenberg nach Angabe des Färbemeisters KÖNIG in Dresden besondere Töpfe an. Dieselben haben nämlich oben eine Rinne, welche mit Ricinusöl gefüllt wird, in welches dann der Deckel eintaucht. Dadurch wird die Verbindung mit der äusseren Luft vollständig abgeschnitten. KÖNIG hat, wie er im Dresdener Gewerbevereine mittheilt, in einem solchen Gefässe Chlorkalk über 2 Jahre aufbewahrt, ohne dass dieser im Geringsten durch Wasseranziehung gelitten hätte. (D. Ind.-Ztg. 1873. 8.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 5. **Chemisches Central-Blatt.** 29. Januar 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. Bunsen giebt folgende Erklärung: „Ein von Hrn. Dr. Sprengel unter dem 1. Nov. 1872 an mich gerichtetes Schreiben, worin es heisst: „Es wird Ihnen vielleicht die Beobachtung nicht entgangen sein, dass die Erfindung der Wasserluftpumpe, welche Sie gemäss Ihrer 1868 veröffentlichten Abhandlung über das Auswaschen der Niederschläge nach dem Principe meiner Quecksilberluftpumpe construirt haben, fast überall Ihnen zugeschrieben wird", veranlasst mich zu folgender Erklärung: Die interessante Entdeckung, dass man mittels abfliessender Flüssigkeitssäulen ein vollkommneres Vacuum herstellen kann, als es mit den bisher gebräuchlichen Luftpumpen möglich war, gehört einzig und allein Hrn. Dr. Sprengel an. Derselbe hebt in seiner Abhandlung über das Vacuum (Journal of the Chemical Society, January 1865) besonders hervor, dass Wasser in praktischer Hinsicht die einzige Flüssigkeit sei, welche als Ersatz für das bei dem von ihm beschriebenen Instrumente benutzte Quecksilber in Betracht kommen könne und dass es nicht unwahrscheinlich sei, dass ein solches für Wasser eingerichtetes Instrument Vortheile besitzen möchte, welche Luftpumpen von anderer Construction nicht haben, besonders in hügeligen Gegenden, wo das belangreiche Volumen eines natürlichen Wasserfalles (waterfall) verwerthet werden könne; bei den gleich darauf folgenden theoretischen Betrachtungen über die Wirkungsweise seines Instrumentes wird bemerkt, dass dasselbe lediglich eine Umkehrung des Wassertrommelgebläses sei, mit der Erweiterung (addition), dass die Zufuhr der Luft eine beschränkte, die bei dem Wassertrommelgebläse eine unbeschränkte sei. Wenn man mir, Angesichts dieses Jedermann offen vorliegenden Sachverhaltes, wie ich aus Hrn. Dr. Sprengel's Briefe an mich schliessen muss, einen Antheil an dessen Entdeckung zuschreibt, so kann ich dies nur um so lebhafter bedauern, als ich mich in meiner Abhandlung über die neue Filtrirmethode, den Ansprüchen des Hrn. Dr. Sp. gegenüber, unmöglich hätte loyaler und präciser ausdrücken können, als es von mir geschehen ist. Ich habe dort ausdrücklich erwähnt, dass ich die zu den Filtrationen benutzte, von mir ausführlich beschriebene Pumpe nach dem Principe der Sprengel'schen Quecksilberpumpe construirt habe; es war dies der einzige von Hrn. Dr. Sp. beschriebene derartige Apparat, auf den ich mich also auch lediglich nur habe beziehen können. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 159.)

2. Allgemeine Chemie.

Barnett, Ueber die *Wasserstoffgasflamme.* Die Wasserstoffflamme ist nicht blau, wie gewöhnlich angegeben wird, sondern schwach röthlichbraun, wenn das Gas zuvor durch Kalilauge und eine Sublimatlösung geleitet und so gereinigt ist. Im Tageslichte ist die Flamme nicht sichtbar, sondern nur im Dunkeln. Die Verbrennung muss in einem ruhigen staubfreien Raume vor sich gehen. Bringt man gewisse feste Körper, wie Marmor, Kreide, Granit oder Gyps mit der Flamme in Berührung, so tritt ein Phosphoresciren ein. Sand-

papier erzeugt eine lebhaft grüne Färbung derselben. Die blaue Farbe der Wasserstoffflamme, wie sie gewöhnlich wahrgenommen wird, wenn man letztere auf eine weisse Marmorplatte leitet, rührt nach dem Vf. von Schwefel her, von dem hierzu eine unendlich kleine Spur ausreicht. Auf einer vollkommen reinen Platte zeigt sich nichts von Blau, ist eine solche aber nur ganz kurze Zeit mit der schwefelhaltigen Luft von Fabrikstätten in Contact gewesen, oder mit Händen berührt, womit man z. B. vulkanisirtes Kautschuk angefasst, so ist die Wirkung sofort sichtbar. Gewisse schwefels. Salze, z. B. Alaun, schwefels. Ammoniak, im gleichen verspritzte Schwefelsäure färben gleichfalls die Flamme des damit in Berührung gewesenen Gases blau. Phosphor färbt die Wasserstoffflamme grün, Zinn und dessen Legirungen scharlachroth oder bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefel purpurroth. Sind Phosphor, Schwefel und Zinn alle drei zugegen, so nimmt man den Schwefel wahr an einem blauen Kerne, den Phosphor an einem grünen Gürtel, das Zinn an der purpurrothen Basis der Flamme. Die durch feste Körper hervorgebrachte Färbung der Wasserstoffflamme durchdringt nicht die ganze Flamme, sondern hält sich an der Oberfläche, sie zeigt sich auch nicht da, wo vollkommene Verbrennung des Gases stattfindet, wie z. B. an der Spitze der Flamme. Anders ist es mit der Färbung, die Gase in der Wasserstoffflamme hervorbringen. So färbt eine Spur Chlorwasserstoff dieselbe durch und durch röthlichbraun, Ammoniak gelb, Kohlensäure lila. (The Pharm. Journ. and Transact. d. Arch. Pharm. [3] **1.** 531.)

4. Organische Chemie.

Ad. Lieben, Verhalten des *Aethers in Berührung mit verschiedenen Substanzen.* Reiner Aether giebt, wie Vf. früher (C.-Bl. 1870. 326) dargethan hat, bei der Behandlung mit Jod und Kali kein Jodoform. Dagegen erleidet er, wie Vf. jetzt mittheilt, durch Behandlung mit verschiedenen Substanzen eine derartige Veränderung, dass er nachher dennoch die Jodoformreaction giebt. Eine Erklärung hierfür versucht Vf. nicht, doch scheint es, dass basische Körper (Kali, Kalk, Kaliumcarbonat) den Aether nicht angreifen, während Säuren und Salze (Chlorcalcium, Chlornatrium, Kupfervitriol) ihn verändern. Man könnte sich vorstellen, dass Aethylate entstehen, beispielsweise:

$$CuSO_4 + C_2H_5OC_2H_5 = Cu\begin{matrix}-OCH_5 \\ -O-SO_2-OC_2H_5\end{matrix}$$

und dass bei der Ausführung der Jodoformreaction durch Einwirkung von Wasser erst Alkohol gebildet wird. Es könnte auch sein, dass sich eine kleine Menge Aether in Alkohol und Aethylen zerlegt. Indess legt Vf. solchen und anderen Voraussetzungen, die sich ersinnen lassen, vorläufig keinen positiven Werth bei. Dagegen hat es einiges Interesse, sich zu erinnern, dass sich reiner Aether wohl in trockenem Zustande für sich allein, oder in Berührung mit Na, KHO, CaO, K_2CO_3 aufbewahren lässt, aber nicht mit Wasser, mit $CaCl_2$, $NaCl$ oder $CuSO_4$, da er durch diese Substanzen eine allmälige Veränderung erleidet. (Ann. Chem. Pharm. **165.** 134.)

Ad. Lieben, Zur *Abwehr* gegen Linnemann. (Ann. Chem. Pharm. **165.** 138.)

Ad. Lieben und **A. Rossi,** Zur Kenntniss der *normalen und der gewöhnlichen Capronsäure.* Dem früher (C.-Bl. 1871. 498) hierüber Mitgetheilten schliessen die Vff. noch Folgendes an. *Normales Calciumcapronat.* Die normale Säure war aus normalem Cyanamyl dargestellt. Das Salz hat die Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$.* 100 Thle. Wasser lösen bei 18,5° 2,6676 bis 2,707 (wasserfreies) Salz; in siedendem Wasser nur wenig löslicher. — Normales *Bariumcapronat.* Die Analyse ergab einen geringen Wassergehalt. Doch halten die Vff. denselben für mechanisch anhängende Feuchtigkeit. 100 Thle. Wasser lösen bei 18,5° 8,4967 (wasserfreies) Salz; in heissem Wasser bedeutend löslicher. — *Normales Aethylcapronat.* 10 Grm. reine Capronsäure wurden mit 10 Grm. Alkohol von 99 p. c. und 5 Grm. Schwefelsäure gemengt, dann mit alkalischem und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen. Die Analyse führte zu der Formel $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Siedep. 165,5—166° bei 735,8 Mmtr. Spec. Gew. 0,8898 bei 0°, 0,8732 bei 20°, 0,8594 bei 40°.

Zur Vergleichung haben die Vff. die entsprechenden Verbindungen der *gewöhnlichen Capronsäure* als Gährungsamylalkohol (durch Ueberführen desselben in Chloramyl und dann in Cyanamyl etc.) bereitet. Die Verbindungen glichen den vorigen im Aussehen sehr. *Gewöhnliches Calciumcapronat*, $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18,5° 11,3 (wasserfreies) Salz; in heissem Wasser löslicher. — *Gewöhnliches Bariumcapronat*, $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18,5° 34,65 (wasserfreies) Bariumcapronat. In heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. — *Gewöhnliches Aethylcapronat*, C_2H_5.

---

* Die Kalksalze der normalen Säure, mit Ausnahme der Ameisens., krystallisiren alle mit 1 Mol. Wasser. Für das Butyrat wurde dies durch **Barone**, wie früher für das Propionat durch **Wrightson** festgestellt. Die Kalksalze der isomeren Säuren zeigen eine andere Zusammensetzung.

$C_6H_{11}O_2$. Siedep. (corr.) 160,4° bei 737 Mmtr. Spec. Gew. 0,887 bei 0°, 0,8705 bei 20°, 0,8566 bei 40°. — Nachdem die Vff. schliesslich die hier zwischen den normalen und den gewöhnlichen Verbindungen gegebenen Unterschiede recapitulirt haben, bemerken sie, dass die Angaben für die gewöhnliche Säure sich auf eine sehr schwach optisch active Capronsäure beziehen, also nicht als absolut giltig für jede aus Gährungsamylalkohol dargestellte Capronsäure angesehen werden können. Schliesslich hebt Lieben noch hervor, dass er die von Franchimont und Zincke aus dem Heracleumöle dargestellte Capronsäure (C.-Bl. 1872. 580) ebenfalls für normale Säure zu halten geneigt ist (Ann. Chem. Pharm. **165**. 118.)

Otto Hecht hat durch Versuche dargethan, dass die *Hexylverbindungen aus Mannit und Dulcit* nicht nur in ihren physikalischen, sondern auch in ihren chemischen Eigenschaften vollständig übereinstimmen. Die aus den beiden Jodüren erhaltenen Hexylalkohole gingen bei der Oxydation in Normalbuttersäure und Essigsäure über. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 146.)

G. B. Grillone, Untersuchung der *rohen Gährungsbuttersäure*. 5 Kil. Reis wurden mit 60 Liter Wasser durch mehrere Stunden gekocht. Nach 24 Stunden wurden 60 Grm. Malz in 2 Liter Milch zerrührt, 1 Kil. fein zerschnittenes Fleisch mit 2 Kil. Kreide zugesetzt und das Ganze in einem hölzernen Bottiche mit lose aufgelegtem Deckel bei Sommertemperatur (25—30°) im Hofe der Gährung überlassen, indem nur zeitweise umgerührt wurde. Als dann nach einigen Wochen die Gasentwickelung aufhörte, wurde die Flüssigkeit auf 80° erhitzt, abfiltrirt, das Filtrat mit kohlens. Natron versetzt, so lange als noch ein Niederschlag entstand, dann vom kohlens. Kalk abfiltrirt und das Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft. Durch Zusatz von Schwefels. in kleinem Ueberschusse wurde sogleich eine bedeutende Schicht roher Buttersäure abgeschieden. Aus der unteren wässrigen Schicht konnte durch Destillation, Sättigen des sauren Destillates mit kohlens. Natron, Eindampfen u. Behandeln mit Schwefels. neuerdings eine Schicht roher Butters. gewonnen werden etc. Die so erhaltene rohe Butters. von mehreren Operationen wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen, wobei der Siedep. von 100° sich bis 215° erhob. Durch fractionirte Destillation konnten ausser dem Hauptproducte (Buttersäure) mit Bestimmtheit noch Essigsäure und Capronsäure nachgewiesen werden. Letzteres hat schon Sticht (Jahresber. 1868. 522) festgestellt. Die Natur der Capronsäure konnte zwar nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden, doch hält es Vf. für wahrscheinlich, dass es normale Capronsäure ist. Zweifelhaft blieb das Vorhandensein von Propionsäure und Valeriansäure in der rohen Gährungsbuttersäure. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 127.)

Ad. Lieben und **A. Rossi**, Zur Kenntniss der *normalen Butylverbindungen* und des *Valeriansäureäthers*. — *Butyläther*. Zur Darstellung desselben liessen die Vff. Jodbutyl einmal auf Natriumbutylat, das noch von überschüssigem Alkohol durchtränkt war, ein anderes Mal auf trocknes weisses Natriumbutylat, das zuvor durch starkes Erhitzen im Oelbade im Wasserstoffstrome von überschüssigem Butylalkohol befreit worden war, einwirken. Beide Male fand in der Kälte keine merkliche Einwirkung statt; sie vollzog sich aber unter Entwickelung von Butylen, als das Kölbchen am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt wurde. Das Butylen verdankt wahrscheinlich seine Entstehung einer secundären Reaction, die gemäss folgender Gleichung verläuft: $C_4H_9ONa + C_4H_9J = NaJ + C_4H_9OH + C_4H_8$. Die Vff. haben übrigens in ganz analoger Weise schon früher die Entwicklung von Butylen als Nebenproduct bei der ganz ähnlichen Bereitung von Butyläthyläther (Ann. Chem. Pharm. **158**. 164), sowie die Entwickelung von Aethylen bei der Einwirkung von Jodäthyl (ibid. 166) auf alkoholisches Kali nachgewiesen. Die Reingewinnung des Butyläthers wird durch die Gegenwart des Butylalkohols, der ihn verunreinigt, erschwert. Durch wiederholte Destillation des Productes über metallisches Natrium, bis dieses keine Einwirkung mehr zeigt, kann jedoch diese Schwierigkeit überwunden werden. Die Analyse des Butyläthers gab die folgenden Resultate, die mit der Formel $(C_4H_9)_2O$ übereinstimmen. Siedep. (corr.) 140,5° bei 741,5 Mmtr. Spec. Gew. 0,784 bei 0°, 0,7685 bei 20°, 0,7555 bei 40°. — *Butylcarbonat*. Zur Darstellung desselben wurde normales Jodbutyl in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen mit trockenem Silbercarbonat gekocht, wobei sich Kohlensäure und wenig eines brennbaren Gases (Butylen) entwickelte. Das abdestillirte Product wurde nochmals mit Silbercarbonat gekocht, davon abdestillirt und zuletzt der fractionirten Destillation unterworfen, wobei der Siedepunkt von 110 bis 205° stieg. Es gelang ohne Schwierigkeit, das höchst siedende Product (Butylcarbonat) von den flüchtigeren Substanzen, die es begleiten, zu trennen. Die Analyse der Fraction vom höchsten Siedepunkte führte zur Formel $(C_4H_9)_2CO_3$ des Butylcarbonats. Siedep. (corr.) 207° bei 740 Mmtr. (Siedepunkt des Gährungsbutylcarbonates nach Wurtz 190°.) Unter den schon erwähnten flüchtigeren Producten, die zugleich mit Butylcarbonat erhalten werden, ist die bei 140° siedende Fraction die bei Weitem bedeutendste. Sie besteht, wie schon der Siedepunkt und Geruch andeuteten, und wie durch die Analyse bestätigt wurde, aus *Butyläther*. Nebenbei scheint auch etwas Butylalkohol sich gebildet zu haben. Man könnte demnach die Einwirkung von Jodbutyl auf Silbercarbonat durch die folgenden Gleichungen ausdrücken, von denen jedoch die (3) nur in verhältnissmässig kleinem Maassstabe sich realisirt:

$$1.\ 2C_4H_9J + Ag_2CO_3 = 2AgJ + (C_4H_9)_2CO_3.$$
$$2.\ 2C_4H_9J + Ag_2CO_3 = 2AgJ + (C_4H_9)_2O + CO_2.$$
$$3.\ 2C_4H_9J + Ag_2CO_3 = 2AgJ + C_4H_9OH + C_4H_8 + CO_2.$$

Tributylamin. Die Vff. haben zur Darstellung des reinen Tributylamins die Gemenge von Butyl-, Dibutyl- und Tributylamin benutzt, die, wie sie bereits angegeben haben (Ann. Chem. Pharm. **158**. 173), als Nebenproduct bei der Darstellung der normalen Valeriansäure aus rohem Cyanbutyl erhalten werden. Sie haben nämlich dort Chlor-, Brom- oder Jodbutyl auf Cyankalium bei Gegenwart von Alkohol einwirken lassen, dann durch Kochen mit Kali das Cyanbutyl in ameisensaures Kali verwandelt und den Alkohol abdestillirt. Dieser abdestillirte Alkohol, welcher Ammoniak und wohl auch Butylamin enthielt, das einer Verunreinigung des Cyankaliums mit cyansaurem Kali leicht seine Entstehung verdanken kann, wurde immer wieder für dieselbe Operation bei der Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodbutyl auf Cyankalium und der darauf folgenden Zersetzung mit Kali in Anwendung gebracht. Es mussten sich daher in diesem Alkohol allmälig die durch Wechselwirkung von Brombutyl und Ammoniak oder Butylamin entstehenden Alkaloide anhäufen. Um sie daraus zu gewinnen, genügte es, die abdestillirte alkoholische Lösung mit Salzsäure anzusäuern, den Alkohol durch Destilliren zu entfernen und nun im Destillationsrückstande durch starken Alkohol die Chlorhydrate der Alkaloide vom Chlorammonium zu trennen. Durch Erhitzen mit Kalk werden die Alkaloide in Freiheit gesetzt. Das so erhaltene Gemenge der primären, secundären und tertiären Base wurde nun mit normalem Jodbutyl und Alkohol in Glasröhren eingeschmolzen und durch ca. 2 Tage auf 100° erhitzt. Als dann der Alkohol abdestillirt wurde, blieb ein dunkles Oel zurück, das sich in Wasser wie auch in Säuren nur unvollständig und langsam löste. Die Vff. liessen es mit conc. Kalilauge am Rückflusskühler kochen, wobei sich viel Jodkalium bildete und drei Flüssigkeitsschichten entstanden. Zunächst über der zu unterst befindlichen wässrigen Lösung lagerte eine braune Schicht, die beim Erkalten fest wurde (Tetrabutylammoniumjodür), und darüber stand als oberste Schicht ein klares hellgelbes Oel (Tributylamin), das einfach durch Abgiessen getrennt werden konnte. Die erstarrte mittlere Flüssigkeitsschicht erwies sich als leicht löslich in heissem Wasser, wobei sie übrigens erst schmilzt, und konnte dann aus der wässrigen Lösung in weissen Krystallblättchen erhalten werden, die zwischen Papier ausgepresst wurden und sich nicht hygroskopisch zeigten; sie sind auch in Alkohol löslich. Eine Jodbestimmung gab 34,64 p. c. Dies stimmt mit der Formel $(C_4H_9)_4NJ$ des *Tetrabutylammoniumjodürs*, welches 34,42 p. c. Jod verlangt. Für die Richtigkeit dieser Interpretation spricht auch der Umstand, dass das untersuchte Jodür durch siedende Kalilauge nicht angegriffen worden war, während es durch feuchtes Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt wird. — Das früher erwähnte, von dem festen Jodür abgegossene hellgelbe Oel wurde destillirt, dann einige Tage mit festem Kali stehen gelassen, davon abfiltrirt und wiederholter fractionirter Destillation unterworfen. Es bestand fast nur aus *Tributylamin*, doch konnte kein vollkommen constanter Siedepunkt erhalten werden. Die Analyse ergab die Formel $(C_4H_9)_3N$. Siedep. des Tributylamins (corr.) 211—215° bei 740 Mmtr. (Gährungsbutylamin nach Reimer 177—180°.) Das normale Tributylamin bildet mit Salzsäure, in der es sich leicht löst, weisse Nebel, ähnlich wie Ammoniak. Es giebt mit salpeters. Silber einen braunen, mit Alaun einen farblosen gelatinösen, mit Eisenchlorid einen braungelben, mit Zinksulphat einen weissen, mit Mangansulphat einen weissen, mit salpetersaurem Kobalt einen grünen, mit schwefelsaurem Nickel einen gelblichen, mit schwefelsaurem Kupfer einen blauen Niederschlag, der jedoch beim Kochen nicht schwarz wurde (vielleicht ein basisches Salz, da Ueberschuss von Kupfersulphat zugegen war.) Aetzkali oder Ammoniak fällen das Tributylamin als ölige Flüssigkeit aus seinen Salzen. Ueber das Tributylaminchloroplatinat haben die Vff. schon früher berichtet (Ann. Chem. Pharm. **158**. 175). Spec. Gew. des Tributylamins 0,791 bei 0°, 0,7782 bei 20°, 0,7677 bei 40°. — *Butylätherschwefels.* Bei der Bereitung dieser Säure gab das folgende Verfahren das relativ günstigste Resultat. In durch eiskaltes Wasser gekühlten Butylalkohol liessen die Vff. unter beständigem Umschütteln tropfenweise ein nur wenig kleineres Volum conc. Schwefelsäure allmälig einfliessen. Das kaum gelblich gefärbte Product blieb 24 Stunden stehen und wurde dann vorsichtig portionenweise, um Temperaturerhöhung zu vermeiden, in eine grössere Wassermenge gegossen. Die etwas trübe und schwach alkoholisch riechende Flüssigkeit wurde dann mit Barytwasser schwach übersättigt und nach dem Durchleiten von Kohlensäure und Filtration bei gelinder Wärme abgedampft. Der Salzrückstand wurde nochmals in warmem Wasser gelöst und die Lösung abfiltrirt. Beim Concentriren schied sie breite, glänzende, biegsame Krystallblättchen von butylätherschwefels. Baryt aus, die sich etwas fettartig anfühlen und selbst in kaltem Wasser, mehr noch in warmem Wasser sehr löslich sind. Diese Krystalle, durch Pressen zwischen Papier getrocknet, enthalten noch 1 Mol. Krystallwasser, das sie im Vacuum über Schwefelsäure vollständig verlieren. Das im Vacuum getrocknete Salz kann ohne merkliche Veränderung auf 60° erhitzt werden, zersetzt sich aber unter

Bräunung beim Erhitzen auf 100°. Die Analyse gab Zahlen für die Formel $Ba(SO_4C_4H_9)_2 + H_2O$. — *Normales Aethylvalerat.* Dieser Aether wurde durch Mischen von normaler Valeriansäure mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, wobei starke Erwärmung, doch keine Färbung eintrat. Nachdem man zur vollständigeren Beendigung der Reaction das Gemenge einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hatte stehen lassen, wurde der entstandene Valeriansäureäther mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt, wobei man fast sogleich zu einem Producte von constantem Siedepunkte gelangte. Die Analyse desselben führte zur Formel $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Sp. Gew. 0,894 bei 0°, 0,8765 bei 20°, 0,8616 bei 40°. Siedep. (corr.) 144,6° bei 736,5 Mmtr. Siedepunkt des gewöhnlichen Valeriansäureäthers 133°, nach Frankland und Duppa 134—135°.) (Ann. Chem. Pharm. **165.** 109.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Ludwig, Ueber die *Bestandtheile des Samens der gelben Lupinen.* Vf. stellt zunächst die Resultate verschiedener über diesen Gegenstand veröffentlichter Untersuchungen zusammen und knüpft daran eigene Beobachtungen. So bestätigt er auf Grund von Untersuchungen seines früheren Assistenten **Weinhold** die Abwesenheit von Stärkemehl und Inulin in den Samen. Derselbe erhielt durch Ausziehen der geschälten, getrockneten und gepulverten Samen mittels Aether 4,35 p. c. eines orangegelben, nicht bitter, aber kratzend schmeckenden, sehr consistenten fetten Oeles. Das Vorhandensein von Zucker konnte nicht bestimmt nachgewiesen werden. Was das Verhältniss der Schalen zu den Kernen betrifft, so erhielt man nach dem Einquellen in Wasser, dem Schälen und Trocknen der getrennten Theile folgende Resultate: 58 p. c. Kerne, 20 p. c. Schalen u. 22 p. c. in kaltem Wasser lösliche Theile und hygroskopisches Wasser. Die Aschenanalyse (ausgeführt von Weinhold) lieferte folgende Resultate: 33,93 p. c. KO, 6,95 CaO, 23,34 MgO, 3,96 Fe_2O_3,PO_5, 27,19 PO_5, 4,63 p. c. SiO_2. (Arch. Pharm. [3] **1.** 494.)

H. Ludwig, Analyse einer *Erde (Salzerde) aus dem brasilianischen Urwalde.* Die Erde war dem Vf. im Jahre 1864 von Peckoldt übersandt worden, und die Analyse wurde von **Weinhold** ausgeführt.

NaCl	0,140	
CO_2	1,850	in HCl
NaO	1,913	
CaO	0,083	löslich
MgO	0,312	
Mn_3O_4	0,008	Sa. = 28,951.
Fe_2O_3	4,224	
Al_2O_3	10,663	
SiO_2	9,758	

NaO	0,196	in HCl
CaO	0,184	löslich
Fe_2O_3	2,381	
Al_2O_3	24,076	Sa = 59,141.
SiO_2	32,304	
Wasser	12,200.	

Diese Urwalderde ist von gelblich fleischrother Farbe, zwischen den Fingern zu Staub zerreiblich und dabei talgig anzufühlen. Auf dem Bruche der zusammengeballten Stücken zeigten sich öfters rostfarbige u. bräunlichgrüne Partieen eingesprengt, auch waren hier u. da feine Kanäle bemerklich. Schon mit blossem Auge erkannte man durch die ganze Erde zerstreut zahlreiche feine glimmerartige Blättchen. Durch das Mikroskop erschienen diese meist als unregelmässige Bruchstücke. Diatomeen konnten nicht entdeckt werden. An Wasser gab die Erde nur ein wenig Chlornatrium, aber kein salpetersaures Salz. Mit Natronlauge ausgekocht, gab sie nur ein schwachgelbliches Filtrat, das mit HCl angesäuert nach einigem Stehen einige bräunliche Huminsäureflöckchen abschied. (Arch. Pharm. [3] **1.** 492.)

H. Böhnke-Reich, Untersuchungen über das *Pikrotoxin.* Diese Untersuchungen sind bereits 1861 im Laboratorium von Ludwig in Jena ausgeführt worden. Die Veröffentlichung erfolgt erst jetzt auf Wunsch des Vf's. Das Pikrotoxin, welches zur Untersuchung diente, war mit 12,5 p. c. Stearinsäure verunreinigt. Aus der wässrigen, neutralen Lösung der gereinigten Substanz wurden vier Krystallisationen erhalten: die erste, rein weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, wurde zu weiteren Versuchen benutzt, die drei letzten waren weniger weiss und minder deutlich krystallisirt. Alle reducirten auf Zusatz von Kalilauge das Kupferoxyd zu Oxydul, und das salpeters. Silberoxyd zu metallischem Silber. Nur das zuletzt krystallisirte Pikrotoxin enthielt eine geringe Menge Stickstoff. Mit Kalilauge gekocht gab das Pikrotoxin eine braune Färbung ohne Trübung; mit Gerbsäure trat keine Reaction ein, auch nicht nach Zusatz von wenig Salzsäure; mit Eisenchlorid entstand eine braune Färbung ohne Reduction; mit Jodwasser trat keine Reaction ein. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_3O_2$ oder $C_{10}H_6O_4$ oder $C_{20}H_{12}O_8$. Die erste Formel nimmt Oppermann, die zweite Gerhardt; Pelletier und Couerbe haben $C_{12}H_7O_5$. Der dritten haben Kraut-Gmelin den Vorzug gegeben. Die verdoppelte Couerbe-Pelletier'sche Formel $C_{12}H_7O_5 = C_{24}H_{14}O_{10}$ wird von Barth angenommen. — Weil die Fähigkeit, Kupferoxyd zu reduciren, den Körpern zukommt, welche Zucker enthalten, so wurde ein Versuch gemacht, durch Behandeln mit verd. Schwefels. das Pikrotoxin zu spalten. Es wurde 1 Grm. desselben mit dieser Säure längere Zeit bei 100° C. digerirt. a. Die abgegossene Flüssigkeit reducirte das Kupferoxyd und gab mit Kalilauge gekocht die charakteristische braune Färbung des Aldehydharzes.

Die säurehaltige Flüssigkeit wurde darauf mit Kalkmilch bis zu ganz schwach saurer Reaction versetzt, filtrirt und eingedampft; der Rückstand, wiederholt mit Aetherweingeist extrahirt, gab eine starke Säure mit bitterem Geschmacke an denselben ab. Eine Zuckerbildung konnte nicht beobachtet werden. b. Der in Aetherweingeist unlösliche Rückstand reducirte ebenfalls Kupferoxyd. Es wurde mit ihm die Zuckerprobe nach Böttcher angestellt. Das basisch salpeters. Wismuthoxyd mit etwas Kalilauge wurde zu schwarzem Wismuthoxydul und metallischem Wismuth reducirt; also Reaction des Krümelzuckers. Mit einem anderen Theile des durch verdünnte Schwefelsäure veränderten Pikrotoxins wurde eine Gährung eingeleitet, deren Resultat jedoch zweifelhaft blieb. — Mit doppeltschwefligsaurem Natron in der Wärme behandelt gab das Pikrotoxin ein weisses krystallinisches Salz, dessen erste Krystallisation auf dem Platinbleche völlig flüchtig war; die zweite Krystallisation hinterliess einen Rückstand. Beide reducirten Kupferoxyd und salpeters. Silberoxyd ohne Caramel- oder Aldehydgeruch. Da hieraus kein Resultat zu gewinnen war, so wurde das Gemenge mit Aetherweingeist ausgezogen, um den Bitterstoff wieder zu gewinnen. In die ätherisch-alkoholische Lösung wurde Ammoniakgas geleitet, wobei sich am Boden des Cylinders eine schwere gelbbraune Flüssigkeit absetzte, die Kupferoxyd nicht reducirte, auf Platinblech beim Erhitzen sich schwärzte und völlig flüchtig war. Beim Verdampfen eines Theiles der Flüssigkeit blieben schwachgelbe Krystallnädelchen zurück, die sauer reagirten, Kupferoxyd nicht reducirten, jedoch beim Erwärmen mit Kalilauge kein Ammoniak hergaben, während die erste Flüssigkeit unter gleichen Umständen eine reichliche Menge Ammoniak gab. Es existirt demnach wohl eine lockere Verbindung des Pikrotoxins mit Ammoniak, die aber schon bei geringer Wärme ihr Ammoniak wieder verliert. — Um das Pikrotoxin höher zu oxydiren, wurde es in Wasser gelöst, mit Bleisuperoxyd bei 100° C. digerirt und nach 48stündiger Einwirkung filtrirt. Das Filtrat reagirte stark sauer, wurde der Verdunstung überlassen und gab eine harzartige gelbbraune Masse ohne Spur von Krystallisation, wie überhaupt, mit Ausnahme der oben erwähnten lockeren Verbindung mit Ammoniak, bei allen weiter anzuführenden Versuchen niemals Krystallbildung zu beobachten war. Die harzartige Masse war in kaltem Wasser sehr leicht löslich, schwerer löslich in Alkohol und Aether, gab eine stark saure, sehr bitter schmeckende Lösung, die salpeters. Silberoxyd beim Kochen reducirte, Kupferoxyd nicht mehr veränderte, mit Baryt, Eisenchlorid, Schwefelsäure keine Reactionen zeigte. Beim Kochen mit Jodwasser wurde die vorher bräunliche Flüssigkeit farblos. Die erhaltene hygroskopische Säure wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab Zahlen für die Formel $C_{10}H_8O_6$: *Pikrotoxinsäure*. Diese Säure entsteht sonach aus dem Pikrotoxin nach der Gleichung $C_{10}H_6O_4 + 2HO = C_{10}H_8O_6$, also nur durch Wasseraufnahme. Vf. stellte auch ein Barytsalz dar, welchem er nach dem Resultate seiner Analyse die Formel $BaO, C_{40}H_{27}O_{19}$ gab, wonach der Pikrotoxinsäure die Formel $C_{40}H_{28}O_{20}$ zukommen würde. Bei der Behandlung mit Kalilauge und Kupferoxyd-Kali ergaben sich keine bemerkenswerthen Resultate. Ludwig knüpft daran eine Bemerkung. Nach den Untersuchungen von Barth (C.-Bl. 1864. 744) kommt dem Pikrotoxin die Formel $C_{24}H_{14}O_{10}$ zu. Den höchsten Kohlenstoffgehalt fand er zu $C = 60{,}2$ p. c. Mit verd. Schwefels. einige Stunden gekocht, entsteht eine schwache Säure, deren Barytsalz $C_{24}H_{19}BaO_{16}$ und die in freier Form die Formel $C_{24}H_{20}O_{16}$ besitzt. (Es hat also 1 Atom Pikrotoxin 6 Atome HO bei dieser Behandlung aufgenommen und ist zur Säure geworden.) Bei 30stündigem Kochen mit verd. Schwefels. erhielt Barth eine Barytverbindung $= C_{24}H_{17}BaO_{14}$. Die daraus abgeschiedene Substanz reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Wasser und Weingeist und trocknet zu einer hellgelben gummiartigen Masse ein, welche bei 100° C. getrocknet der Formel $C_{24}H_{16}O_{12}$ entspricht. Sie ist mithin aus Pikrotoxin nach der Gleichung entstanden: $C_{24}H_{14}O_{10} + 2HO + C_{24}H_{16}O_{12}$. Barth stellte ausserdem durch Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin krystallisirbares Dibrompikrotoxin $C_{24}H_{12}Br_2O_{10}$ dar. Aus der Auflösung des Pikrotoxins in Salpeterschwefelsäure fällt nach Barth auf Zusatz von Wasser krystallisirbares Nitropikrotoxin $C_{24}H_{13}(NO_4)O_{10}$. Das Pikrotoxin verhält sich danach wie ein zuckerartiger Körper: es reducirt Kupferoxyd zu Cu_2O. Zur Reduction des letzteren ist aber 5 Mal so viel Pikrotoxin nöthig, als von Traubenzucker. Es dreht nach L. Pfaundler in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach links. Specifisches Rotationsvermögen für eine Säule von 1 Mm. Länge $= 0{,}3827$. (Arch. Pharm. [3] 1. 498.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Petzholdt, Untersuchung eines *schwefelwasserstoffhaltigen Kalksteines* aus Algerien. Gelegentlich seiner Reise in Algerien fand P. einen solchen Marmor oder Kalkstein in der Nähe des Fort Napoléon. Durch die helle, weithin sichtbare Farbe des Steinbruches erregt derselbe schon Aufmerksamkeit. Man hat es hier mit einer ungeheuren grobkrystallinischen Kalksteinmasse zu thun, welche in dem aus Granit, Gneis, Glimmerschiefer und Thonschiefer in steil aufgerichteter Schichtenstellung bestehenden Gebirge eingeschlossen ist, ohne dass es jedoch wegen mangelnder Entblössungen möglich wäre, die Lagerungsverhältnisse auch nur annähernd kennen zu lernen. Die Klüfte des Kalksteines sind überall mit

einer starken Lage von Sinter überzogen, während das Gestein selbst, äusserst grob krystallinisch, eine weisse ins Blaugrün ziehende Farbe zeigt, und theils schon mit blossem Auge, theils unter der Loupe betrachtet, Beimengungen von Quarzkrystallen, Glimmer, Schwefelkies und Magneteisen deutlich erkennen lässt. Das Merkwürdigste aber ist der starke Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher sich beim Zerschlagen eines jeden solchen Gesteinstückes, selbst schon beim blossen Ritzen mit der Messerspitze, entwickelt. Es ist nicht der sogen. „bituminöse" Geruch, es ist der Geruch nach reinem Schwefelwasserstoff, und zwar so stark, dass sich derselbe bei Bearbeitung eines solchen Marmorblockes schon in der Entfernung von einigen Schritten bemerkbar macht. Die Analyse (von **Korsakow** ausgeführt) von 1,9915 Grm. des Gesteines ergab: In Salzsäure unlöslich 4,51 p. c., Thonerde und Eisenoxyd 1,64, kohlens. Kalk 92,76, kohlens. Magnesia 1,00, Schwefelkohlenstoff 0,09. (Arch. Pharm. [3] **1.** 534.)

7. Analytische Chemie.

Carl Jehn, Ueber *arsenhaltige Flusssäure.* Da man bei Analysen von Silicaten, in denen neben Fe_2O_3 auch FeO zu bestimmen ist, zum Aufschliessen derselben häufig HFl verwendet, so bemerkt Vf., dass die käufliche Flusssäure gewöhnlich arsenige Säure enthält. Bei der nachherigen Titrirung des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung wirkt diese auch auf die As_2O_3 (resp. H_3AsO_3), sie in As_2O_5 (resp. H_3AsO_4) überführend, wobei natürlich der Gehalt an FeO, berechnet nach den verbrauchten C.-C. Chamäleonlösung, zu hoch gefunden wird. Bei Ausführung einer derartigen Analyse ist es demnach unerlässlich, sich zunächst zu vergewissern, ob die betreffende HFl arsenhaltig ist oder nicht. Ist Ersteres, wie fast stets, der Fall, so ist vor dem Gebrauche derselben die arsenige Säure mit Kaliumpermanganat in Arsensäure zu verwandeln. (Arch. Pharm. [3] **1.** 481.)

8. Technische Chemie.

Somerville u. **Robinson's** *Maschine zum Laden und Entleeren der Gasretorten.* (Engin. 1872. 23; Pol. C.-Bl. **26.** 1515.)

Paul Loeff's neuester, patentirter continuirlicher *Brennofen für Ziegel, Thonwaaren* etc. (Pol. C.-Bl. **26.** 1543.)

Chandler Roberts, Ueber das *Sulphozon.* So nennt Vf. ein mit schwefliger Säure imprägnirtes Schwefelpulver. Schwefel in Pulverform soll gleich der Kohle die Eigenschaft besitzen, Gase zu absorbiren. Das Sulphozon wird von Roberts als ausgezeichnetes Desinfectionsmittel und Tödtungsmittel für Parasiten auf Pflanzen (Milben etc.) empfohlen. Gepulverter Stangenschwefel zeigt nicht die Eigenschaft, Schmarotzer zu tödten, dagegen die Schwefelblumen, welche schweflige Säure enthalten. Das Sulphozon, über dessen Bereitung übrigens Roberts nichts Näheres angiebt, soll bedeutend grössere Mengen von schwefliger Säure enthalten, als die Schwefelblumen, so dass es, unverdünnt angewendet, den Pflanzen selbst schädlich wird. Das Sulphozon soll 4—5 Mal so wirksam sein als Schwefelblumen. (Pol. C.-Bl. **26.** 1564.)

M. Reimann theilt die kürzlich (C.-Bl. 1872. 714) von Guignet mitgetheilte Ansicht über die *Natur der beim Färben mit Cochenille entstehenden schwarzen Flecken* nicht. Die Flotten, aus welchen Ponceau gefärbt wird, sind stark sauer und enthalten einen Ueberschuss von Salzsäure, welche den carmins. Kalk, wenn derselbe entstände, sofort zersetzen würde. In den vielen Fällen, wo das Entstehen dunkelbrauner und schwarzer Flecke bei cochenilleroth gefärbter Stückwaare bemerkt wurde, stellte sich später die Anwesenheit von Eisen, besonders in den Zinnpräparaten, heraus und erklärte auf einfache Weise die Entstehung der Flecke. Wurden eisenfreie Zinnpräparate angewendet, so zeigten sich die Flecke bei erneuter Färbung unter gleichen Umständen niemals. (Reimann's Färberz. 1872. Nr. 11.)

Bereitung der sogen. *Blautinctur (Indigcarmin)* für Zuckerfabriken. Man löst ca. 1 Pfd. Indigcarmin in 10 Pfd. Wasser in der Art auf, dass man die gewogene Menge zuerst mit wenig Wasser anrührt, um sie gleichmässig zu zertheilen, und sodann nach und nach mehr Wasser hinzufügt, bis das Ganze sich zu einer intensiv blauen Flüssigkeit gelöst hat. Von dieser Tinctur wird dem Deckklärsel so viel zugesetzt, dass dasselbe ganz schwach blau erscheint. Ein bestimmtes Verhältniss lässt sich nicht angeben, da die eine Fabrik ihre Zucker stärker bläut, als die andere, und dies auch von der Qualität der Zucker abhängt; das richtige Verhältniss ist übrigens leicht durch die Praxis festzustellen. Beim Verkochen der Füllmassen im Vacuum wird von dieser Tinctur jedoch nie zugegeben. Die Anwendung der Blautinctur ist der des Ultramarins bei Weitem vorzuziehen, da die damit versetzten Zucker, wenn das richtige Verhältniss getroffen ist, ein äusserst brillantes Lüster zeigen und blendend weiss erscheinen. (Pol. C.-Bl. **26.** 1563.)

Ueber die Bedeutung der Ozonreactionen,

von

Prof. Dr. Binz.

Bei dem Gebrauche des von Schönbein angegebenen Reagens auf Ozon — gebläutes Guajakharz — hat der Vf. früher hervorgehoben und dies durch eine entsprechende Anordnung des Versuches begründet, dass in dem ganzen Vorgang vom „Ozon“ könne abgesehen werden, und nur an eine energische Oxydation, an diese aber bestimmt zu denken sei (Virchow's Archiv 46. 148; 51. 7.) Es geschah dies wegen des oft gemachten Einwurfes, im lebenden Organismus gebe es kein Ozon, besonders nicht im Blute, und daran sich schliessend, das Guajakharz werde ausser vom Ozon von allen möglichen anderen Dingen gebläut.

Man kann nicht das Recht bestreiten, wenn vom Ozon im Blute oder in den Geweben die Rede ist, mit den Fragen zu kommen, wie denn jener nach seinem Entdecker so besonders elektrisch geartete Sauerstoff da hinein gerathe, während man doch von ihm weiss, dass er zerstörend auf alle organischen Materien einwirkt, — und ferner, warum das Harz uns gerade die allotropische Modification des Gases und nicht z. B. die Gegenwart von unterchlorigs. Kalke anzeige, durch den bei Anwesenheit von Wasser es ebenfalls augenblicklich gebläut wird.

Wie der Vf. glaubt, erscheinen beide Einwürfe unbegründet, wenn man dieselben sich an der Hand von Arbeiten ansieht, die gegenüber der Theorie Schönbein's, welche vielfach noch, und gerade von wissenschaftlich medicinischer Seite, ganz allein betont wird, weit durchsichtigere Verhältnisse bieten.

Diese Theorie schien durch Aufstellung des Antozon ihren Abschluss gefunden zu haben. Sie war eine vorwiegend elektrochemische und entsprach vollkommen dem, was durch Berzelius früher als allgemein geltend deducirt worden war. Aber noch vor der Etablirung des Antozons hatte Clausius der Kenntniss des Ozons einen ganz neuen Gesichtspunkt erschlossen. Er nimmt an, der gewöhnliche Sauerstoff, wie er u. a. in unserer Luft vorkommt, bestehe aus zwei fest aneinander gebundenen Atomen. Im Wesentlichen ist das die Auffassung über den Zustand der gewöhnlichen elementaren Gase, wie sie von Gerhardt u. Laurent in die Chemie eingeführt wurde. Clausius war unabhängig von den französischen Forschern und von einer ganz anderen Seite her als sie dazu gelangt. Alle Vorgänge nun, sagt er weiter, welche den Sauerstoff ozonisiren, spalten das Molekül in Einzelatome, und diese haben natürlich eine ungleich stärkere Tendenz, sich auf oxydirbare Körper zu werfen. Im Moleküle sind ihre Affinitäten gebunden, im Einzelnen sind sie frei. Ozon ist demnach Θ_1.

Indess zeigte sich, besonders durch die Untersuchungen von Soret, dass bei der Ozonisation des Sauerstoffes dieser zweifellos dichter wird. Auch tritt bei der Einwirkung von Jodkalium auf Ozon ungeachtet der deutlichen Umsetzung von 2 KJ in freies Jod und $K_2\Theta$ keine Volumabnahme ein. Das Ozonmolekül muss also grösser sein wie Θ_2, kann demnach unmöglich als Θ_1 aufgefasst werden, sondern mindestens als Θ_3 oder Θ in einer höheren ungeraden Stelle.

Der Widerspruch ist, wie schon Clausius ausführte, nur scheinbar. In einer gegebenen Quantität Sauerstoff wird immer nur ein kleiner Theil zu Θ_1 verwandelt. Es bleibt eine Menge von unzerlegten Molekülen Θ_2 übrig, und an diese fügen sich die Θ_1 an, um Θ_5 zu bilden. Da aber die Anfügung nur mit geringerer Kraft stattfindet, so enthält das neu gebildete Molekül Θ_3 zwei stark gebundene und ein schwach gebundenes Atom, und das letztere kann chemisch beinahe ebenso wirken, wie ein freies Atom. In Bezug auf das Volumen folgt das Molekül Θ_3 einfach dem Avogadro'schen Gesetze, indem es den Raum von 2 At. H einnimmt. Dass die Dichte gerade Θ_3 ist und nicht etwa Θ_5, folgt aus anderweitigen Erwägungen, die sich direct aus den experimentellen Thatsachen herleiten. Somit wäre:

$$3\,\Theta_2 = 2\,\Theta_3 = 2(\Theta_2 + \Theta_1).$$

Nur das Einzelatom ist die Ursache der grösseren Activität, denn Θ_2 war ja auch vorher in unbegrenzter Menge vorhanden, ohne dass es z. B. vermochte, den Indigo in Isatin zu verwandeln. Θ_1 thut dies in sehr kurzer Zeit — $\Theta_8H_5N\Theta + \Theta_1 = \Theta_8H_5N\Theta_2$. Die in der wässrigen Flüssigkeit in Menge aufgelösten Θ_2 kommen bei der Reaction, wie man sieht, gar nicht in Betracht, ein Beispiel, wie aus der Elementar-Analyse des entstandenen Oxydationsproductes sich eine ganze Reihe beibringen lässt.

Auch die Vorstellung, welche uns die neuere Constitutionsformel vom Ozon giebt, beruht auf analytischen Thatsachen (s. unten bei der schwefligen Säure). Nach ihr ist Sauerstoff $\Theta = \Theta$, d. h.

die zwei Affinitäten des Atoms sind durch die gegenseitigen des zweiten Atoms gebunden. Es ist also eine doppelte Aneinanderfügung vorhanden. Ozon dagegen ist $\overset{\Theta}{\underset{\Theta\ \Theta}{\triangle}}$ ein Molekül mit nur einfacher Bindung seiner Theile. Tritt an dieses ein reducirender Körper heran, so muss der Effect ein viel rascherer sein als bei Θ_2. Indem Θ_1 abgegeben wird, erhalten wir die Erscheinung einer Oxydation durch Ozon und zugleich das Auftreten gewöhnlichen Sauerstoffes, weil die beiden restirenden Atome sich nunmehr in normaler Weise aneinander lagern können.

Für die Oxydationen macht es keinen principiellen Unterschied, ob wir das active Θ_1 durch die Elektricität, im Glasballon mit Phosphor, oder als „Sauerstoff im Status nascens" entwickelt haben. Dieser letztere kann in manchen Fällen das eigentliche Ozon Θ_3, wo die Einzelatome Zeit hatten zur Anlagerung an vorhandene Normalmoleküle, noch übertreffen. Werden hier diese Atome durch die Gegenwart eines reducirenden Körpers wieder losgerissen, so geschieht genau dasselbe, wie wenn die Losreissung sonstwo im Status nascens vor sich geht.

Auch $\overset{-}{\Theta}_1$ und $\overset{+}{\Theta}_1$ verhalten sich im Wesentlichen gleich. Man muss zwar sagen, dass $H_2\Theta_2$, worin nach SCHÖNBEIN der Sauerstoff als $\overset{+}{\Theta}$ enthalten wäre, weniger oft schlagfertig erscheint als Θ_3. Freilich, Ozon ist ein Gas, $H_2\Theta_2$ eine tropfbare Flüssigkeit. Damit schon ist die Nothwendigkeit eines äusserlich verschiedenen Auftretens verschiedenen Körpern gegenüber geboten. Möglich auch, dass die Differenz elektrischer Eigenschaften die Affinitätsverhältnisse stark beeinflusst; aber ohne Zweifel müssen wir eine Verbindung, die eine ganze Menge Körper höchst energisch und direct oxydirend angreift, mit dem Ozon in eine Reihe stellen. Und in Beiden ist ja — abgesehen von positiver oder negativer Elektricität, ein Unterschied ganz zulässiger Natur — das oxydirende Princip Θ_1, dort an indifferentes Wasser, hier an indifferenten Sauerstoff gebunden. SCHÖNBEIN selbst sagt bei Aufstellung des Antozons, der Gegensatz sei nur relativ, was schon daraus einleuchte, dass man dasselbe leicht in Ozon überführen könne.

HUIZINGA und O. NASSE treffen in ihren für die Klärung der Frage übrigens verdienstlichen Arbeiten solche ausdrückliche Scheidungen zwischen dem einen Begriffe des Ozons und seinen verschiedenen, in der Hauptsache übereinstimmenden Gestalten. Beide verwahren sich auch gegen die Annahme von Ozon im Blute. HUIZINGA meint, dann müsse man dieses auch in der Uebermangansäure unterstellen (VIRCHOW's Archiv **42**. 365 u. PFLÜGER's Archiv **2**. 208). Obschon bei dem Zugeständnisse, dass es erregten Sauerstoff im Thierkörper giebt, die Unmöglichkeit kleiner Mengen Θ_3 schwer zu beweisen sein dürfte, so muss man jene Scheidung doch concediren, wenn man beim Ozon physikalisch nur an das verdichtete Molekül denkt; chemisch genommen, in Bezug auf den geleisteten Effect — und das bleibt doch gerade der Punkt, der uns zunächst angeht — würde eine principielle Trennung auf den Schluss hinauslaufen: Ozon ist eigentlich Θ_1, da die zwei anderen Atome indifferent sind; Θ_1 macht also die in Rede stehenden Reactionen; Θ_1 ist aber nicht Ozon, wenn es nicht gerade aus der Quelle Θ_3, sondern zufällig sonstwoher bezogen wurde.

Ist es somit klar, dass bei der Ozonfrage der Schwerpunkt in den vereinzelten, stets disponibeln, ungesättigten Atomen liegt, gleichviel ob sie positiv oder negativ elektrisch geladen sind, ob sie von Θ_3, von $H_2\Theta_2$, von $Mn_2\Theta_7$ oder sonstwoher stammen, so gestaltet sich die Sache für den thierischen Organismus weniger bedenklich, als man vielfach gewollt hat.

Wir kennen hauptsächlich drei Quellen der O_1-Erzeugung: die Elektricität, gewisse Superoxyde und die langsame Verbrennung. Aus naheliegenden Gründen darf man hier von der ersten und zweiten Quelle wohl absehen. Vielleicht lässt sich das Oxy-Hämaglobin als ein Superoxyd in gewissem Sinne auffassen, doch sei dies ganz dahingestellt. Thatsache ist, dass in unserem Körper langsame Verbrennungen vor sich gehen. Bei ihnen werden die Sauerstoffmoleküle doch wohl nach keinem anderen Gesetze aufgenommen, wie in allen anderen Fällen; und in diesem Sinne producirt der Warmblüter denselben wirkenden Sauerstoff, wie der Schönbein'sche Ballon mit dem langsam verbrennenden Phosphor.

Nach den Untersuchungen von M. SCHULTZE u. A. sind thierisches und pflanzliches Protoplasma nah verwandte Gebilde. Vf. hat gezeigt, dass gerade letzterem in pflanzlichen Theilen die Eigenschaft zukommt, das Guajakharz zu bläuen (VIRCH. Arch. **46**. 147). HIS hat dies schon seit lange für die Leber nachgewiessen (VIRCH. Arch. **10**. 487). Sie bewirkt die Reaction „rasch und intensiv", weniger die Milz und die Thyreoidea, gar nicht thun es solche Gewebe, die durch den Mangel protoplasmahaltiger Zellen charakterisirt sind. Nach Versuchen von dem Vf. kommt die Bläuung auch zu Stande, wenn man sich des Saftes frischer Mesenterialdrüsen, mit

etwa 30 Theilen Wasser verdünnt, bedient. Dasselbe hat vorher KLEBS für den Eiter nachgewiesen. Für das Hämaglobin und Hämatin haben wir es durch die Untersuchungen von A. SCHMIDT kennen gelernt. Ganz neuerlich hat ROSSBACH in einer experimentellen Arbeit mitgetheilt, dass dem Protoplasma sehr ausgeprägte Beziehungen zum Sauerstoffe zukommen. (Die rhythmischen Bewegungserscheinungen der einfachsten Organismen. Verh. d. Würzb. phys.-med. Ges. N. F. **2**. 1872.)

Will man annehmen, all diese Dinge bedeuteten nichts für das Leben, so muss man folgerichtig auch behaupten, die Einwirkung des Pepsins und der Salzsäure auf Eiweisswürfel im Glaskolben habe nichts Bestimmtes mit der Auffassung und dem Verständnisse der Verdauung im lebenden Magen zu thun.

Dass es einstweilen nicht gelingt, in den lebenden Geweben Ozon nachzuweisen, kann seinen Grund wohl nur in der gleichzeitigen Gegenwart von Eiweiss und anderen Stoffen haben, deren Affinität (vgl. v. GORUP-BESANEZ, Ann. d. Chem. und Pharm. **110**. 96) für das Θ_1 grösser ist als die des Guajakharzes. Folgender einfache Versuch beweist dies:

Man bringt in ein Gläschen einige C.-C. Hühnereiweiss, mit Phosphorsäure neutralisirt, schwach basisch oder ohne irgend welchen Säurezusatz, es bleibt für das Resultat gleich. In das Controlgläschen kommt die nämliche Quantität Wasser. Zu beiden wird nun das ozonhaltige Pflanzenwasser (vergl. VIRCHOW's Arch. **46**. 145) hinzugefügt und es werden beide Cylinder darauf einige Minuten im Wasserbade bei Körperwärme digerirt. Setzt man dann zu jedem eine gleiche Quantität Guajaktinctur, so wird der Inhalt des eiweissfreien Cylinders sofort schön blau, während das andere Präparat höchstens Spuren davon darbietet. Aller Θ_1 ist von dem Eiweisse in Beschlag genommen worden. Ebenso entfärbt sich das erstere Präparat, wenn es mit Eiweiss geschüttelt wird. Das Θ_1 geht von dem Harze an dieses über (SCHÖNBEIN).

Auch von einer anderen Seite her lässt sich nachweisen, dass Θ_1 im Warmblüter vorkommen muss. Wir finden dasselbe nämlich in verschiedenen Excreten an vorher genau bekannte Körper gebunden wieder. Die schwefligsauren Salze erscheinen im Harne als schwefelsaure ($S\Theta_2 + \Theta_1 = S\Theta_3$). Die Harnsäure verbrennt unter Aufnahme von Wasser und Θ_4 zu Harnstoff und Kohlensäure ($C_5H_4N_3\Theta_3 + 2\,H_2\Theta + \Theta_3 = 2\,CH_4N_2\Theta + 3\,C\Theta_2$). Das Biliverdin, was der Galle der Pflanzenfresser neben dem Bilirubin Farbe verleiht, ist ein Oxydationsproduct des letzteren, wobei Wasser und Θ_1 übergehen ($C_{16}H_{18}N_2\Theta_3 + H_2\Theta + \Theta_1 = C_{16}H_{20}N\Theta_5$). Und endlich kommt nach KERNER das Chinin im Harne als Dihydroxylchinin ($= Ch + H_2\Theta + \Theta_1$ oder auch Ch + Wasserstoffsuperoxyd) vor. Für alle diese Fälle giebt es wohl kaum eine andere Möglichkeit der Erklärung als die Annahme disponibler Einzelatome des Sauerstoffes (Clausius'sches Ozon) in vielen Geweben. Bei der inneren Athmung der Zellen werden sie bereitet und sofort wieder verzehrt. Ob sie im Blute selbst auftreten, kann man dabei als offene Frage betrachten.

Es erübrigt noch die Vertheidigung der Guajakbläuung als eines Zeichens der Anwesenheit von Θ_1.

Die Anwendung des genannten Harzes ist deshalb mangelhaft, weil wir das entstehende blaue Product seiner Elementar-Analyse nach nicht kennen. Es könnte möglicherweise eben so gut eine Chlor- wie eine Sauerstoffverbindung sein. Gegen eine Verwechselung dieser Art schützt uns aber die Thatsache, dass es andere, genau als Zuwachs von Θ_1 sich manifestirende Reactionen giebt, welche mit der blauen Färbung des Harzes parallel gehen. Man denke nur an die Entstehung des Isatins aus dem Indigo. Man hat daher ein Recht, jene als die bequemste dennoch anzuwenden.

Für eine ganze Reihe von Fällen lässt sich nun der directe Nachweis führen, dass da, wo Guajak rasch gebläut wird, Θ_1 oder, wenn man lieber so will, Θ_3 resp. $H_2\Theta_2$ auftritt. Betrachten wir einige Beispiele:

Unter der Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser zerfällt der Chlorkalk und bläut die Tinctur energisch. Die Formel des Vorganges ist:

$$CaCl_2\Theta_2 + C\Theta_2 = CaC\Theta_3 + 2\,Cl + \Theta_1.$$

Es ist nicht nöthig, für das Chlor weitere Belege anzuführen, da es allgemein als kräftiges, aber indirectes Oxydationsmittel gilt, denn $H_2\Theta + 2\,Cl = 2\,HCl + \Theta_1$, und in der That ist der aus Chlorwasser am Lichte freiwerdende Sauerstoff mit sehr starker Wirkung begabt.

Verbrennt man Schwefel an feuchter Luft, so entwickelt sich schweflige Säure, von der sich bald ein Theil zu Schwefelsäure oxydirt. Hält man einen frisch präparirten Guajaktincturstreifen in

die Nähe, so färbt sich derselbe mit einem Male tiefblau. LIEBIG sagt über diesen Vorgang Folgendes: „Es gehört ohnstreitig zu den seltsamsten Erscheinungen, dass eben diese Säure mit Sauerstoff und einer dritten Substanz in Berührung, welche ebenfalls Verwandtschaft zum Sauerstoffe besitzt, wie ein mächtiges Oxydationsmittel sich verhält; sie bewirkt, während sie selbst in Schwefelsäure übergeht, dass der daneben befindliche Körper sich ebenfalls oxydirt, und dies geschieht, indem sie den Sauerstoff in ozonisirten Sauerstoff verwandelt." (Chemische Briefe. 1859. I. S. 233.) Als LIEBIG diese Worte niederschrieb, war die Erklärung von CLAUSIUS für das Ozon noch nicht vorhanden. Man weiss nun, dass schweflige Säure in feuchtem Zustande sehr rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt (ganz trocken wirken die Gase nicht auf einander), und so ergiebt sich folgende Formel, von deren Richtigkeit man sich durch den Versuch leicht überzeugen kann:

$$S\Theta_2 + H_2\Theta + \Theta_2 = H_2S\Theta_4 + \Theta_1.$$

und umgekehrt: die schweflige Säure sowohl in freiem Zustande in Wasser gelöst, wie an Alkali gebunden, absorbirt das Ozon sehr energisch, indem sie sich in Schwefelsäure verwandelt und den Sauerstoff desozonisirt. Demnach ist

$$S\Theta_2 + H_2\Theta + \Theta_3 = H_2S\Theta_4 + \Theta_2.$$

Nicht anders liegt die Sache bei den salpetrigsauren und chlorsauren Salzen in saurer Lösung, bei der Hypermangansäure, der Chromsäure und ähnlichen als Oxydationsmittel längst gekannten Verbindungen. Stets lässt sich bei ihrem hierauf sich beziehenden Zerfall Θ_3 oder Θ_1 nachweisen. Das Nämliche gilt für das Terpentinöl im ozonisirten Zustande, eine Verbindung von $\Theta_{10}H_{16}$ mit $H_2\Theta + \Theta_3$.

Um in Bezug auf die Wandlung des Indigos durch Θ_1 kein Missverständniss zu veranlassen, bemerkt Vf., dass die Entfärbung, von der er hier als einer mit der Bläuung des Harzes gleichwerthigen Erscheinung redet, nicht verwechselt werden darf mit der Reduction, die der Indigo durch mancherlei organische Substanzen, z. B. den Zucker erfährt. Diese letztere geht beim Schütteln mit Luft wieder in das vorige Blau über, die durch Θ_1 veranlasste aber nicht mehr, denn sie ist schon eine vollzogene Oxydation. In einigen neuesten Lehrbüchern findet sich die Formel des Indigos und des Isatins als das Doppelt eder vorher gebrauchten angegeben. Demgemäss müsste der Zuwachs Θ_2 sein. Wenn nun auch die Verdoppelung der Formel entgegen der bisherigen Uebereinstimmung aller Autoren richtig ist, so muss dennoch jede Oxydation auf zweimal Θ_1 beruhen. Man kann alkalische Indigolösung wochenlang im warmen Zimmer der Luft aussetzen, ohne dass sich Oxydation zeigt. Geht diese aber ein andermal bei niedriger Temperatur sehr rasch vor sich, so wird hier nicht wohl Θ_2 eingewirkt haben, sondern das jedesmalige Atom, denn nur von ihm ist uns eine so rasche Wirkung bekannt.

In seinem Aufsatze: „Ueber den Werth der Guajakbläuung als Reagens" (C.-Bl. 1871. 335) giebt SCHÖNN an, dass in der That alle möglichen Dinge jene Reaction bewirken, und hat deshalb vollkommen Recht mit dem Ausspruche, das Guajakharz erheische Vorsicht, wenn man einzelne Körper dadurch erkennen wolle. Von den aufgeführten Verbindungen lässt sich aber die grosse Mehrzahl als Oxydationsmittel auf den ersten Blick ansprechen (Eisenchlorid, Chromsäure, Chamäleon u. s. w.) Bei dem Reste (Chlorcalcium, Bleizucker u. s. w.) tritt diese Eigenschaft nicht zu Tage, und es könnte deshalb scheinen, dass der Vf. diesen indifferenten Salzen gegenüber, von denen sich eine Sauerstoffverbindung kaum erwarten lässt, seine Meinung über den Werth der Ozonreaction sehr modificiren müsste. Eine eingehende experimentelle Besprechung der Angaben von SCHÖNN gedenkt er ein andermal zu bringen. Vorläufig ist er im Stande, betreffs der beiden letztgenannten Salze, bei denen die Ozonreaction jedenfalls am wunderlichsten vorkommen muss, Folgendes zu sagen:

Befeuchtet man Stücke Chlorcalcium und Bleizucker mit Guajaktinctur, so färbten sich dieselben bald schmutzig hellgrün. Die Färbung tritt nicht gleichmässig hervor. Beim Chlorcalcium fehlt sie auf glatten Oberflächen gänzlich. Am stärksten ist sie an einzelnen verwitterten Stellen. Ein Würfel Chlorcalcium mit Wasser gut abgespült und in Wasser und Alkohol gekocht, gab nach dem Erkalten der concentrirten Flüssigkeit keine Spur von einer Färbung. Die Lösung des vorher benutzten Bleizuckers in der nämlichen Weise behandelt, gab die nämliche grüne Färbung wie das feste Salz; dagegen zeigte die als Reagens im Laboratorium befindliche Lösung, die aus einem anderen Präparate hergestellt war, nicht die mindeste Färbung beim Zusetzen der Tinctur. Bedenkt man, dass die Guajakreaction ungemein empfindlich ist, und dass schon sehr starke Verdünnungen oxydirender Substanzen ein gesättigtes schönes Blau geben, so wird es sehr fraglich, ob man sagen kann, reines Chlorcalcium

und reiner Bleizucker seien zuweilen ebenfalls die Ursache der genannten Reaction. Es mag unter Anderem sich hier 1. um die ganz gewöhnlichen Verunreinigungen der käuflichen Chemikalien handeln u. 2. um die an allen möglichen feuchten Krystallen durchaus nicht seltenen Schimmelbildungen, von denen wir ja schon durch Schönbein wissen, dass sie auf Guajakharz bläuend einwirken. (Berl. Klin. Wochenschr. 1872. Nr. 30.)

Kleine Mittheilungen.

Tabelle über die specifischen Gewichte, Moleculargewichte und Molecularvolumen verschiedener Salze, von H. Topsoe.

	Krystallsystem	Spec. Gew.	Molecular-gew.	Molecular-volumen
$SiFl_4$, 2 AmFl	regulär	1,970	178	90,0
$SnFl_4$, 2 AmFl*	hexagonal	2,887	268	92,8
$ZrFl_4$, 2 KFl	rhombisch	3,582	282	78,7
$PdCl_4$, 2 AmCl	regulär	2,418	355,6	147,1
$PdCl_4$, 2 KCl**	„	2,739	397,8	145,3
$PtCl_4$, 2 AmCl	„	3,065	446,4	145,6
$SnBr_4$, 2 AmBr	„	3,505	634	180,9
$SnBr_4$, 2 KBr	„	3,783	676,2	178,7
$PtBr_4$, 2 AmBr	„	4,200	713,4	169,9
$PtBr_4$, 2 KBr	„	4,541	755,6	166,4
PtJ_4, 2 AmJ	„	4,610	995,4	216,0
PtJ_4, 2 KJ	„	5,031	1037,6	206,2
$PtBr_4$, $PbBr_2$	?	6,025	884,4	146,8
$TaFl_5$, 2 KFl*	rhombisch	4,056	393,2	96,9
$NbOFl_3$, 2 KFl + H_2O*	monoklinoëdrisch	2,818	301,2	107,1
$TiFl_4$, 2 KFl + H_2O*	„	2,992	260,2	87,0
$SnFl_4$, 2 KFl + H_2O*	rhombisch	3,053	328,2	107,5
$SiFl_4$, 2 $LiFl_2$ + 2 H_2O	monoklinoëdrisch	2,244	192	85,6
$SiFl_4$, $CaFl_2$ + 2 H_2O	„	2,254	218	96,7
$PtCl_4$, $PbCl_2$ + 3 H_2O	?	3,681	671,4	182,4
$PtCl_4$, $BaCl_2$ + 4 H_2O	monoklinoëdrisch	2,868	619,4	216,0
$SiFl_4$, $CuFl_2$ + 4 H_2O	„	2,535	277,4	109,4
$TiFl_4$, $CuFl_2$ + 4 H_2O*	„	2,529	299,4	118,4
$NbOFl_3$, $CuFl_2$ + 4 H_2O*	„	2,750	340,4	123,8
$PtCl_4$, 2 NaCl + 6 H_2O	triklinoëdrisch	2,500	564,4	226,0
$PtBr_4$, 2 NaBr + 6 H_2O	„	3,323	831,4	250,2
PtJ_4, 2 NaJ + 6 H_2O	?	3,707	1113,4	300,4
$SiFl_4$, $MgFl_2$ + 6 H_2O	hexagonal	1,761	274	155,6
$SiFl_4$, $MnFl_2$ + 6 H_2O	„	1,858	305,0	164,6
$SiFl_4$, $NiFl_2$ + 6 H_2O	„	2,109	308,8	146,4
$SiFl_4$, $CoFl_2$ + 6 H_2O	„	2,067	308,8	149,2
$SiFl_4$, $CuFl_2$ + 6 H_2O	„	2,207	313,4	143,4
$SiFl_4$, $ZnFl_2$ + 6 H_2O	„	2,104	315,2	149,5
$ZrFl_4$, $NiFl_2$ + 6 H_2O*	„	2,227	370,4	166,3
$ZrFl_4$, $ZnFl_2$ + 6 H_2O*	„	2,255	376,8	167,1

* Die mit einem Sterne bezeichneten Salze sind von Marignac bestimmt.

** Die oben für dieses Salz verzeichneten Werthe gelten für das gefällte Salz; Krystalle, durch Auflösen des Niederschlages erhalten, geben den Werth 2,806.

	Krystallsystem	Spec. Gew.	Moleculargew.	Molecularvolumen
$SnFl_4$, $MnFl_2 + 6H_2O$*	hexagonal	2,307	395	171,2
$SnFl_4$, $CoFl_2 + 6H_2O$*	„	2,604	452	173,6
$PdCl_4$,$MgCl_2 + 6H_2O$	„	2,124	451,5	212,5
$PdCl_4$,$NiCl_2 + 6H_2O$	„	2,353	486,4	207,3
$PdCl_4$, $ZnCl_2 + 6H_2O$	„	2,359	492,8	208,9
$PtCl_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$	„	2,437	542,4	222,5
$PtCl_4$, $MnCl_2 + 6H_2O$	„	2,692	573,4	213,0
$PtCl_4$, $FeCl_2 + 6H_2O$	„	2,714	574,4	211,3
$PtCl_4$, $NiCl_2 + 6H_2O$	„	2,798	577,2	206,3
$PtCl_4$, $CuCl_2 + 6H_2O$	„	2,734	581,8	212,8
$PtCl_4$, $CdCl_2 + 6H_2O$	„	2,882	630,4	218,7
$PtBr_4$, $NiBr_2 + 6H_2O$	„	3,715	844,2	227,2
PtJ_4, $NiJ_2 + 6H_2O$	„	3,976	1126,2	283,2
PtJ_4, $MgJ_2 + 9H_2O$	„	3,458	1045,4	302,3
PtJ_4, $MnJ_2 + 9H_2O$	„	3,604	1176,4	326,4
PtJ_4, $FeJ_2 + 9H_2O$	„	3,455 ?	1177,4	340,8
PtJ_4, $NiJ_2 + 9H_2O$	„	3,549	1180,2	332,5
PtJ_4, $CoJ_2 + 9H_2O$	„	3,618	1180,2	326,2
PtJ_4, $ZnJ_2 + 9H_2O$	„	3,689	1186,2	321,7
$PtBr_4$, $SrBr_2 + 10H_2O$	?	2,923	944,7	323,2
$PtBr_4$, $BaBr_2 + 10H_2O$	?	3,713	994,4	267,8
$PtCl_4$, $MgCl_2 + 12H_2O$	hexagonal	2,060	650,4	315,8
$PtCl_4$, $MnCl_2 + 12H_2O$	„	2,112	681,4	322,6
$PtBr_4$, $MgBr_2 + 12H_2O$	„	2,802	917,4	327,4
$PtBr_4$, $MnBr_2 + 12HO$	„	2,759	948,4	343,7
$PtBr_4$, $CoBr_2 + 12H_2O$	„	2,762	952,2	344,6
$PtBr_4$, $ZnBr_2 + 12H_2O$	„	2,877	958,2	333,4
$PtBr_4$, $CoBr_2 + 12H_2O$	?	2,634	933,4	354,4
PtJ_4, $CoJ_2 + 12H_2O$	hexagonal	3,048	1215,4	408,1
MnK_3Cy_6	monoklinoëdrisch	1,821	328,3	180,3
CoK_3Cy_6	„	1,913	332,8	173,7
$FeAm_4Cy_6$, $2AmCl + 3H_2O$	hexagonal	1,490	445,0	298,6
$(^1/_2Ba\,^1/_2Cd)Cl_2 + 2H_2O$	triklinoëdrisch	2,968	231,5	78,0
$(^1/_2Ba\,^1/_2Cd)Br_2 + 2H_2O$	„	3,687	320,5	86,9
$NiBr_2$,$6NH_3$	regulär	1,837	320,8	174,6
NiJ_2, $6NH_3$	„	2,101	414,4	197,1
$CdCl_2$, $2NH_3$	„	2,632	217	82,5
$CdBr_2$, $2NH_3$	„	3,366	306	90,9
SeO_3H_2	monoklinoëdrisch ?	3,123	129	41,3
Na_2SeO_4	rhombisch	3,098	189,4	61,1
$^3/_2K\,^1/_2NaSeO_4$	hexagonal	3,095	213,5	69,0
$AmHSeO_4$	rhombisch	2,409	162,4	67,4
Am_2SeO_4	monoklinoëdrisch	2,162	179,4	83,0
K_2SeO_4	rhombisch	3,050	221,6	72,6
$Li_2SeO_4 + H_2O$	monoklinoëdrisch	2,439	175,4	71,9
$CaSeO_4 + 2H_2O$	„	2,676	219,4	82,0
$MnSeO_4 + 2H_2O$	rhombisch	2,949	234,4	79,5
$CdSeO_4 + 2H_2O$	„	3,632	291,4	80,2
$MnSeO_4 + 5H_2O$	triklinoëdrisch	2,334	288,4	123,6
$CoSeO_4 + 5H_2O$	„	2,512	292,2	116,3
$CuSeO_4 + 5H_2O$	„	2,559	296,8	116,0
$ZnSeO_4 + 5H_2O$	„	2,591	298,6	115,3

	Krystallsystem	Spec. Gew.	Moleculargew.	Molecularvolumen
$MgSeO_4 + 6H_2O$	monoklinoëdrisch	1,928	275,4	142,8
$CoSeO_4 + 6H_2O$	„	2,179	310,2	142,6
$NiSO_4 + 6H_2O$	„	2,042	262,8	128,7
$NiSO_4 + 6H_2O$	tetragonal	2,074	262,8	126,7
$NiSeO_4 + 6H_2O$	„	2,314	310,2	134,1
$ZnSeO_4 + 6H_2O$	„	2,325	316,6	136,2
$FeSeO_4 + 7H_2O$	monoklinoëdrisch	2,073	325,4	157,0
$CoSeO_4 + 7H_2O$	„	2,135	328,2	153,7
$BeSO_4 + 4H_2O$	tetragonal	1,725	177,4	102,8
$BeSeO_4 + 4H_2O$	rhombisch	2,029	224,4	110,6
$MnSO_4 + 4H_2O$	monoklinoëdrisch	2,261	223	98,6
$Na_2SeO_4 + 10H_2O$	monoklinoëdrisch	1,584	369,4	232,4
$Ag_2SeO_4 + 4NH_3$		2,854	427,4	149,8
$Ag_2CrO_4, 4NH_3$		2,717	400,2	147,3
$MnSeO_4, K_2SeO_4 + 2H_2O$	triklinoëdrisch	3,070	456,0	148,5
$ZnSeO_4, K_2SeO_4 + 2H_2O$	„	3,210	466,2	145,1
$CdSeO_4, Am_2SeO_4 + 2H_2O$	„	2,897	470,8	162,5
$CdSeO_4, K_2SeO_4 + 2H_2O$	„	3,376	513,0	152,0
$MgSeO_4, Am_2SeO_4 + 6H_2O$	monoklinoëdrisch	2,035	454,8	223,5
$MnSeO_4, Am_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,093	485,8	232,1
$FeSeO_4, Am_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,160	486,8	225,4
$NiSeO_4, Am_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,228	489,6	219,7
$CoSeO_4, Am_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,212	489,6	221,3
$CuSeO_4, Am_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,221	494,2	222,5
$ZnSeO_4, Am_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,200	496,0	225,5
$CdSeO_4, Am_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,307	542,8	235,3
$MgSeO_4, K_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,336	497,0	212,3
$NiSeO_4, K_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,539	531,8	209,5
$CoSeO_4, K_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,514	531,8	211,5
$CuSeO_4, K_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,527	536,4	212,3
$ZnSeO_4, K_2SeO_4 + 6H_2O$	„	2,538	538,2	212,0
$Fe_2 3SO_4, K_2SO_4 + 24H_2O$	regulär	1,831	1006,2	549,6
$Fe_2 3SO_4, Am_2SO + 24H_2O$	„	1,719	964	560,8
$K_2S_2O_6$	hexagonal	2,277	238,2	104,6
$Am_2S_2O_6$	?	1,704	196	115,0
$Na_2S_2O_6 + 2H_2O$	rhombisch	2,189	242	110,6
$Li_2S_2O_6 + 2H_2O$	„	2,158	210	97,3
$Ag_2S_2O_6 + 2H_2O$	„	3,605	412	114,3
$CaS_2O_6 + 4H_2O$	hexagonal	2,180	272	124,7
$SrS_2O_6 + 4H_2O$	„	2,373	319,6	134,7
$PbS_2O_6 + 4H_2O$	„	3,245	439	135,3
$BaS_2O_6 + 4H_2O$	monoklinoëdrisch	3,142	369	117,7
$MgS_2O_6 + 6H_2O$	triklinoëdrisch	1,666	292	175,3
$MnS_2O_6 + 6H_2O$	„	1,757	323	179,7
$NiS_2O_6 + 6H_2O$	„	1,908	327	171,4
$ZnS_2O_6 + 6H_2O$	„	1,915	333	173,9
$CdS_2O_6 + 6H_2O$	„	2,272	380	167,2
$FeS_2O_6 + 7H_2O$	„	1,875	342	182,4
$CoS_2O_6 + 8H_2O$	„	1,815	363	200
$KBrO_3$	hexagonal	3,218	167,5	52,1
$AgClO_3$	tetragonal	4,439	191,5	43,1
$PbCl_2O_6 + H_2O$	monoklinoëdrisch	3,989	392	98,3
$CaBr_2O_6 + H_2O$	„	3,329	314	94,3

	Krystallsystem	Spec. Gew.	Molecular-gew.	Molecular-vol.
$SrBr_2O_6 + H_2O$	monoklinoëdrisch	3,773	361,6	95,8
$BaBr_2O_6 + H_2O$	„	3,820	411	107,6
$PbBr_2O_6 + H_2O$	„	4,950	481	97,2
$CdBr_2O_6 + 2H_2O$	rhombisch	3,758	404	107,5
$Hg_2Cl_2O_7 + H_2O$	rhombisch	5,151	601	116,7
$Hg_2Br_2O_7 + H_2O$	„	5,815	690	118,7
$MgBr_2O_6 + 6H_2O$	regulär	2,289	388	169,5
$NiBr_2O_6 + 6H_2O$	„	2,575	423	164,3
$CuBr_2O_6 + 6H_2O$	„	2,583	427,4	165,5
$ZnBr_2O_6 + 6H_2O$	„	2,566	429	167,2
KH_2AsO_4	tetragonal	2,862	180,1	62,9
AmH_2AsO_4	„	2,308	159	68,9
$2(SbOAmC_4H_4O_6) + H_2O$	rhombisch	2,324	626	269,3

(Arch. Phys. et Natur. **45**. 223.)

Beitrag zur näheren Kenntniss und zur quantitativen Analyse einiger Ferrocyanverbindungen, von G. E. ALEX. SCHNACKE. (Vorläufige Mittheilung.) Wegen der Wichtigkeit der Ferrocyanverbindungen und besonders wegen ihrer stiefmütterlichen Behandlung selbst in grossen Lehrbüchern der Chemie, sowie auch wegen der verschiedenen Ansichten über ihren Kaliumgehalt, unternahm Vf. diese Arbeit, um, mit Rücksicht auf das Bekannte, Altes zu modificiren, Neues hinzuzufügen. Nachdem mit grösster Sorgfalt mehrere Ferrocyanverbindungen hergestellt waren, wurden ihre Eigenschaften untersucht und auf diese eine genaue Methode der quantitativen Analyse basirt. — Die Resultate der Arbeit sind:

1. Alle Ferrocyanverbindungen sind verschieden, obgleich aus demselben Metallsalze hergestellt, je nachdem sie aus überschüssigem Metallsalze durch gelbes Blutlaugensalz oder aus überschüssigem gelben Blutlaugensalze durch Metallsalz gefällt wurden.

2. Alle aus überschüssigem Metallsalze hergestellten Ferrocyanverbindungen enthalten entweder kein Kalium oder nur Spuren desselben, während alle aus überschüssigem gelben Blutlaugensalze hergestellten eine bedeutende Menge Kalium in sich schliessen.

Die Arbeit selbst, einige Druckbogen stark, wird nächstens veröffentlicht werden.

Bereitung der Patent-Wagenfette aus Harzölkalkseife. Man rührt in einem eisernen Kessel unter 100 Pfd. Harzöl 80 Pfd. zu Pulver gelöschten Kalk (Kalkerdehydrat) und erhitzt die Mischung unter Rühren, bis sie einen gleichartigen knollenfreien Teig bildet und zuletzt vom Rührscheite wie Syrup abläuft. Mit dieser Harzölkalkseife stellt man die verschiedenen Sorten von Patentfett, wie folgt, dar. Blaues Patentfett: Man kocht 500 Pfd. rohes Harzöl eine Stunde lang mit 2 Pfd. Kalkerdehydrat, lässt erkalten, schöpft das Oel vom Bodensatze ab und rührt, wenn dasselbe noch warm ist, 10—12 Pfd. von der Harzölkalkseife ein, bis Alles butterartig und blau ist. Gelbes Patentfett: Man giebt zu dem blauen Fette 6 p. c. Curcuma-Auszug. Derselbe wird durch Kochen von 1 Thl. Curcuma mit 20 Thln. Aetzlauge erhalten. Schwarzes Patentfett: Man giebt zu 100 Pfd. der blauen Masse 2 Pfd. Kienruss, welcher mit Harzöl abgerieben wurde. Patent-Palmöl-Wagenfett: Man vereinigt durch Schmelzen und Rühren 10 Pfd. Harzölkalkseife mit 10 Pfd. Palmöl, rührt dann 500 Pfd. Harzöl ein und noch so viel der Harzölkalkseife, bis Alles butterartig ist (2—3 Pfd.), zuletzt 7—8 Pfd. Aetznatronlauge. Diese erhält man aus 70 Pfd. calcinirter Soda von 80°, 200 Pfd. Wasser und 35 Pfd. zu Brei gelöschtem Kalke. Paraffinrückstände: Die dicken Oele, welche bei der Paraffinfabrication übrig bleiben, werden in unserer Zeit theils wegen ihrer Wohlfeilheit, theils weil sie in der Kälte nicht zu bald erstarren, als Schmieröl gebraucht. Um sie dicker zu machen, schmilzt man sie mit etwas Bleiseife (Bleipflaster) zusammen. Ebenso wendet man jetzt häufig Mischungen von Harzöl oder Harzölkalkseife und Petroleum als Schmiere an, sowie auch das Glycerin. (Pol. C.-Bl. **26**. 1292.)

Technische Notizen.

Ueber Goldgewinnung in Lappland, von J. H. Langer. Nachdem man schon früher in verschiedenen Gegenden Lapplands Gold, aber nur in geringer Menge, gefunden hatte, ging vor einigen Jahren ein gewisser Ewast, welcher in Californien gewesen war, nebst einigen Gefährten dort auf Goldsucherei aus; sie gewannen in kurzer Zeit für mehr als 1000 Mark Gold. Durch diesen bedeutenden Erfolg wurde die allgemeine Aufmerksamkeit rege, und es fand ein starkes Zuströmen von Goldsuchern nach der goldführenden Gegend statt, unter denen viele ohne die nöthigen Mittel und Erfahrung waren. Durch allerhöchst bestätigten Ukas des finnländischen Senates vom 8 April 1870 wurde daher angeordnet, dass die Goldsucherei in Lappland nur nach Verleihung geschehen kann, und dass der Bewerber sich als mit hinreichenden Mitteln zum gehörigen Betriebe versehen ausweisen muss. In Folge dessen bildeten sich Gesellschaften, und zu Ende des Monates Juni 1870 war bereits eine Administration eingerichtet, bei welcher sich 19 Gesellschaften zur Goldwäscherei anmeldeten. Die Arbeiten begannen am Ufer des Flusses Tanna bei Ivalo; daselbst errichtete man ein weitläufiges Gebäude nebst Baracken für die Arbeiter. Von russischer Seite — denn der Fluss Tanna bildet die Grenze gegen Norwegen — erstreckten sich die Arbeiten längs des Flusses bei Ivalo, Vasko und bei Tanna-Juk, später auch an den Ufern des Kenna und Kytnien. Den grössten Gehalt zeigte aber der Fluss Tanna. Das gefundene Gold hatte meist Spuren von Platin. Das Vorkommen des Goldes hat viel Aehnlichkeit mit dem Vorkommen in Californien am Flusse San Sacramento. Die Gewinnung erfolgte entweder in Holzrinnen oder mittels der californischen Wiege. Der goldführende District erstreckte sich auf 26 Werste ober- und unterhalb der Ansiedelung; weiterhin verloren sich die Spuren immer mehr. Im Juli 1870 begann der norwegische Berghauptmann Daal am norwegischen Ufer der Tanna weitere Forschungen, wobei sich herausstellte, dass am Zusammenflusse des Ivalo mit der Tanna der relativ grösste Goldreichthum existirt. Die norwegische Regierung gestattete nun den russischen Gesellschaften, auch auf norwegischem Gebiete Gold zu suchen, worauf auch hier Wäschereien entstanden. In der Mitte des Monats September verschwand bereits jede Spur von Vegetation, so dass die Nothwendigkeit eintrat, den Rückweg anzutreten. In der Zeit vom 21. Juli bis 9. September verwusch man 124,141 Kubikfuss goldhaltige Bergarten mit einem Goldquantum von 19135,194 Grm. (Polyt. C.-Bl. **26**. 1225.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 6. **Chemisches Central-Blatt.** 5. Februar 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

O. E. Meyer, Ueber *die innere Reibung der Gase*. 4. Abhandlung: Die Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes für die *Transpiration der Gase*. (Poggend. Ann. **148**. 1.)

P. Harting, Das *Physometer*, ein neues Instrument zur Bestimmung veränderlicher Volumina von Luft und anderen Körpern. (Pogg. Ann. **148**. 126.)

Rob. Scholz, Ueber die *Synaphie* einiger noch nicht untersuchter Stoffe, insbesondere der *zusammengesetzten Aetherarten*. Unter Synaphie (von σύν mit und ἡ ἁφή das Berühren) versteht man bekanntlich nach Frankenheim die Kraft des Zusammenhanges homogener Theile einer Flüssigkeit, wogegen die Anziehung zwischen flüssigen und festen Körpern Prosaphie (von πρό zu und ἡ ἁφή das Berühren) genannt wird. Synaphie und Prosaphie sind sonach gleichbedeutend mit Cohäsion und Adhäsion. Nachdem Vf. die Resultate der Beobachtungen zusammengestellt hat, welche bis jetzt auf dem Gebiete der Cohäsion und Adhäsion flüssiger Körper gemacht worden sind, geht er zu seinen Versuchen mit bisher auf diese Eigenschaften noch nicht untersuchten Stoffen über: Schwefeläther, Salpeteräther, Essigäther, Butteräther, Chloräther, Rumäther, Ameisenäther, Melonenäther, Erdbeeräther, Galläpfeltinctur, zweifach oxals. Kali, Kaliumeisencyanür, Kaliumeisencyanid, Schwefelwasserstoffammoniak, Chlorwasserstoffammoniak, essigs. Baryt, Brunnenwasser gegen Glas, Kupfer, Messing, Zink, Mahagoni in Plattenform und gegen Capillarröhren. Es ergab sich, dass von allen bis jetzt untersuchten tropfbar flüssigen Körpern die zusammengesetzten Aetherarten und unter diesen der Schwefeläther besonders die kleinste Synaphie besitzen. Das Wasser nimmt auch hier wieder eine Ausnahmestellung in der Reihe der tropfbar flüssigen Körper ein: Es besitzt unter allen bis jetzt untersuchten Flüssigkeiten die grösste Synaphie. Zwischen Wasser und Schwefeläther giebt es eine grosse Zahl von Flüssigkeiten, deren Synaphie kleiner ist als die des Wassers und grösser als die des Schwefeläthers. (Pogg. Ann. **148**. 62.)

J. Roth, Ueber die *Temperaturbeobachtungen in dem Bohrloche von Sperenberg* unweit Berlin. Ueber den Krummensee bei Sperenberg, der etwa 164 Fuss über der Ostsee liegt, erhebt sich 86 Fuss hoch der Sperenberger Schlossberg, ein kleines Gypsgebirge in der Diluvialebene. Die im Jahre 1867 bei Sperenberg begonnene Bohrung hat die Ansicht, dass unter dem Gyps Steinsalz liege, glänzend bestätigt. Sperenberg liegt $5\frac{1}{2}$ Meilen südlich von Berlin, $1\frac{3}{4}$ Meilen SO. von Trebbin. Mit dem in der Sohle eines verlassenen Gypsbruches angesetzten Bohrloche hatte man nur 2 Fuss Schutt zu durchsinken, bohrte bis $278\frac{1}{2}$ Fuss in Gyps, dessen Klüfte tief hinab mit Diluvialsand erfüllt waren, durchsank dann 5 Fuss mit Gyps gemischten Anhydrit, 2 Fuss reinen Anhydrit und traf in 283 Fuss Tiefe das Steinsalz, und von da ab bestand das an der Sohle Geschöpfte aus gesättigter Sohle. Als am 10. October 1871 das Bohrloch die ungewöhnliche Tiefe von 4052 rhein. Fuss erreichte, hatte man 3769 Fuss Steinsalz durchbohrt. Die Gleichmässigkeit der Gebirgsart auf so grosse Erstreckung giebt den Temperaturbeobachtungen eine besondere Bedeutung.

Sie sind dem Aufsatze von DUNKER (C.-Bl. 1872. 785) entnommen. Da bis 444 Fuss die Veröhrungen mit Eisenblech reichen, in deren Zwischenräumen Wasser circulirt, also Wärme von unten heraufführt, wie durch Versuche bewiesen wurde, so haben die Temperaturbeobachtungen bis zu dieser Tiefe keine Gültigkeit. Misst man in einem ansehnlich tiefen Bohrloche die Temperatur des wie in Sperenberg nicht überfliessenden Wassers in den oberen Tiefen, so wird sie höher sein als die des benachbarten Gesteines, aber geringer als diese, wenn man auf der Sohle misst, weil in dem im Bohrloche stehenden Wasser Wärme-Circulation stattfindet. Die Wirkung derselben erstreckt sich bis auf die Bohrlochsohle. Gemessen mit dem Geothermometer von MAGNUS (Poggend. Ann. 98. 136 und 116. 142) fand sich in 4042 Fuss Tiefe eine Temperatur von 38,5° R., die jedoch aus dem angegebenen Grunde nicht genau der des benachbarten Gesteines entspricht. Nur solche Beobachtungen haben auf Geltung Anspruch, bei denen man ein Stück der Wassersäule abschliesst und der Circulation entzieht, so dass es nach einiger Zeit die Temperatur des benachbarten Gesteines annimmt. Als dies mit geeigneten Apparaten erreicht war, erhielt man folgende Resultate:

Tiefe	°R. corr.	Zunahme in °R. auf 100 Fuss
700 Fuss	12,275	—
900 „	18,780	0,752
1100 „	21,147	1,183
1300 „	21,510	0,181
1500 „	23,277	0,883
1700 „	24,741	0,732
1900 „	26,504	0,881
2100 „	28,668	1,082
3390 „	37,238	0,664

Die letzte Angabe ist das Mittel aus zwei Versuchen, welche bei einer Bohrlochtiefe von 3400 Fuss angestellt wurden. Die Correction wird bei dem oben offenen Geothermometer durch die Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers und des Glases und durch das spec. Gew. der Sohle bedingt, das bei 4050 Fuss u. 15° R. zu 1,206 gefunden wurde. Setzt man die mittlere Jahrestemperatur von Sperenberg, wie die von Berlin, zu 7,18° R. (Wasser aus 40 Fuss Tiefe, Tiefe des tiefsten Brunnens in Sperenberg zeigte 7,8° R.), berechnet damit aus den gefundenen Temperaturen nach der Methode der kleinsten Quadrate die Temperatur, so ist für eine

Tiefe	°R. corr.	Zunahme in °R. auf 100 Fuss
von 700 Fuss	15,654	—
900 „	17,849	1,097
1100 „	19,943	1,047
1300 „	21,937	0,997
1500 „	23,830	0,946
1700 „	25,623	0,896
1900 „	27,315	0,846
2100 „	28,906	0,795
3390 „	36,756	0,608

Sehr weit über die Tiefe von 3390 Fuss hinaus kann diese Ausgleichung nicht gelten, weil die Differenzen vor ihrer Ausgleichung nicht sehr klein waren und die Gleichung nicht convergent ist. Sie würde für 4042 Fs. Tiefe 39,13° R. ergeben. Aus den angegebenen Zahlen ergiebt sich als arithmetisches Mittel für 100 Fuss eine Zunahme von 0,904° R. oder von 1° C. auf 27,8 Mtr. Die in Sperenberg unter Wasserabschluss gefundenen Temperaturen sind höher als die zu ähnlichen Tiefen in Grenelle gehörigen und deshalb, Gleichheit der sonstigen Verhältnisse vorausgesetzt, auch richtiger. Lässt sich das Gesetz der Wärmezunahme noch nicht mit grösster Schärfe aus den Beobachtungen in Sperenberg ermitteln, so werden sich mit den dort gewonnenen Erfahrungen Temperaturbeobachtungen in Bohrlöchern anstellen lassen, welche frei sind von den Störungen, die in den Strecken der Bergwerke durch Einwirkung der Luftwärme auf die Wärme des anstossenden Gesteines und durch die im Gesteine herabsickernden Wasser entstehen können. (Pogg. Ann. 148. 163.)

H. C. Vogel, Ueber die *Absorption der chemisch wirksamen Strahlen in der Atmosphäre der Sonne*. (Pogg. Ann. 148. 161.)

E. Hagenbach, Ueber *Polarisation und Farbe des von der Atmosphäre reflectirten Lichtes*. (Pogg. Ann. 148. 77.)

H. Siemens, Verhältniss der *Ohmad zur Siemens'schen Quecksilber-Einheit*. (Poggend. Ann. 148. 155.)

F. Kohlrausch, Ueber die *elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten*. (Pogg. Ann. 148. 143.)

H. Herwig, Ueber einige *Wirkungen des Inductionsfunkens*. (Pogg. Ann. 148. 44.)

H. Wild, Ueber ein neues *Variationsinstrument für die Vertical-Intensität des Erdmagnetismus*. (Pogg. Ann. 148. 115.)

Berichte über den *Sternschnuppenfall* im November 1872. (Pogg. Ann. 148. 172.)

G. Spörer, Ueber eine ausgezeichnete *Protuberanz*. (Pogg. Ann. 148. 171.)

3. Anorganische Chemie.

Aug. Guerout, Einwirkung der *schwefligen Säure auf frisch gefällte unlösliche Sulphüre.* Langlois hat gezeigt, dass die schweflige Säure alkalische Sulphurete in Hyposulphite überführt. Um zu versuchen, ob sich die unlöslichen metallischen Sulphüre ähnlich verhalten, suspendirte Vf. dieselben in frisch gefälltem Zustande in reinem Wasser und liess eine conc. Auflösung von schwefliger Säure darauf einwirken. Die Schwefelverbindungen des Kupfers, des Silbers, des Goldes, des Platins und des Quecksilbers wurden nicht angegriffen, die des Mangans, des Zinks, des Eisens dagegen wurden rasch gelöst, die des Kobalts, Nickels, Cadmiums, Wismuths, Zinns, Arsens u. Antimons sind nur in geringem Maasse löslich. In allen diesen Fällen entstehen Hyposulphite, und wechselnde Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln sich, während gleichzeitig Schwefel abgeschieden wird. Wenn man bei Ausschluss der Luft arbeitet, so entsteht keine Schwefelsäure. Das Schwefelblei giebt nur eine geringe Menge Hyposulphit, allein eine reichliche Menge Sulphit scheidet sich ab und Schwefelwasserstoff entweicht in beträchtlicher Menge. Das Sulphür wird vollständig umgewandelt. Wenn man die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welche in mehreren Fällen ausserordentlich unbedeutend ist, vernachlässigt, so könnte man für die Reaction die allgemeine Formel $2MS + 3SO_2 = 2(MS_2O_3) + S$ aufstellen. Allein es giebt Fälle, wo die Entwicklung des Schwefelwasserstoffes durchaus nicht zu vernachlässigen ist und dann würde die vorhergehende Formel nicht Anwendung finden können. Man kann die Entwicklung des Gases nicht durch eine secundäre Reaction zwischen Wasser und Schwefel im status nascendi nach $4S + 4H_2O = H_2SO_4 + 3H_2S$ erklären, weil sich keine Schwefelsäure bildet. Es ist deshalb richtiger, wenn man mit Langlois annimmt, dass sich zuerst Sulphit und Schwefelwasserstoff nach $MS + SO_2 + H_2O = MSO_3 + H_2S$ bildet. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von schwefliger Säure wird dann der Schwefelwasserstoff in Wasser u. Schwefel umgewandelt werden nach $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$; endlich würde ein Theil des Schwefels sich mit dem Sulphit zu Hyposulphit nach $3S + MSO_3 = MS_2O_3 + 2S$ verbinden. Diese Ansicht von Langlois war bisher nur eine Hypothese. Sie wird aber durch folgenden leicht auszuführenden Versuch bestätigt. Wenn man Schwefelmangan in Wasser suspendirt und Tropfen für Tropfen unter beständigem Umschütteln eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure hinzufügt, so findet sich die schweflige Säure immer einem Ueberschusse des Sulphürs gegenüber, und wenn die Reaction wirklich nach dem oben gegebenen Schema stattfindet, so muss eine gewisse Menge Schwefelwasserstoff sich der Einwirkung der schwefligen Säure entziehen; in Folge dessen muss eine gewisse Menge von Sulphit übrig bleiben, ohne sich in Hyposulphit zu verwandeln. Dies ist nun in der That der Fall: Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff ist weit reichlicher u. nach Beendigung der Reaction findet man den abgeschiedenen Schwefel vermischt mit Mangansulphit. Das oben erwähnte Verhalten des Schwefelbleies dient ebenfalls als eine Bestätigung dieser Ansicht. Als Hauptresultat tritt nämlich hierbei schwefligs. Blei auf; während nun aber die übrigen metallischen Sulphite mehr oder weniger löslich in Wasser oder wässriger schwefliger Säure sind, ist das Bleisulphit in beiden unlöslich. Es verbindet sich daher weniger leicht mit Schwefel im status nascens und so erklärt sich die Entstehung einer reichlicheren Menge dieses Salzes. — Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass, wenn ein Sulphür durch schweflige Säure angegriffen wird, Hyposulphit entsteht, aber dieses Hyposulphit ist das Resultat von drei aufeinander folgenden Reactionen: 1. Entstehung von Sulphit und Schwefelwasserstoff, 2. Wechselzersetzung von Schwefelkohlenstoff und schwefliger Säure und 3. Verbindung des Schwefels im status nascens mit dem Sulphit. (C. r. **75.** 1276.)

L. Cailletet, Untersuchungen über die *flüssige Kohlensäure.* Vf. theilt neue Versuche mit, welche Folgendes ergeben. Die flüssige Kohlensäure ist farblos, sehr beweglich und leitet die Elektricität nicht. Viele Bestimmungen wurden gemacht, um den Zusammendrückungscoëfficienten zu bestimmen, doch erhielt man keine constanten Zahlen, was ohne Zweifel daher rührt, dass die Kohlensäure eine kleine Menge nicht condensirbaren Gases enthalten hat. Die flüssige Säure löst weder Chlornatrium, noch Glaubersalz, noch Chlorcalcium, giebt in Berührung mit kohlens. Kalium Dicarbonat, welches in der nicht absorbirten flüssigen Säure ungelöst bleibt. Kohlens. Kalk, in Form von Kalkspath, oder getrocknete Kreide wird durch flüssige Kohlensäure nicht angegriffen, selbst nicht nach einstündiger Einwirkung unter Drucken zwischen 40 und 130 Atmosphären. Schwefel und Phosphor werden nicht gelöst; Jod löst sich in geringer Menge und ertheilt der flüssigen Säure eine blass violette Färbung. Petroleum löst 5 oder 6 Volumen flüssiger Säure, Schwefelkohlenstoff nur wenig; Schwefeläther absorbirt eine sehr grosse, vielleicht jede beliebige Menge; fette Oele lösen nur wenig, Seife wird an der Oberfläche weiss unter Abscheidung der fetten Säuren. Stearin und Paraffin sind in der flüssigen Kohlensäure unlöslich. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung; ebenso Natrium, welches nach 1 Stunde sich nur mit einer geringen Schicht von Dicarbonat bedeckt hatte. (C. r. **75.** 1271.)

4. Organische Chemie.

G. Bouchardat, Ueber die *neutralen Verbindungen des Mannits.* Der Mannit verhält sich bekanntlich wie ein mehratomiger Alkohol, indem er mit einer und derselben einbasischen Säure eine grössere Reihe von neutralen Aethern giebt. Man kennt bis jetzt nur einen Chlorwasserstoffäther dieses Körpers, welcher der Formel $C_{12}H_2(H_2O_2)_3(HCl)_2$ entspricht und welcher ein Derivat nicht des Mannits, sondern seines ersten Anhydrids, des Mannitans ist. Folgende Verbindungen hat Verf. dargestellt: *Zweifachchlorwasserstoff-Mannit*, $C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HCl)_2$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 1 Thl. Mannit mit 15 Thln. Chlorwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) in zugeschmolzenen Röhren 10 Stunden lang auf 100° erhitzt; das Product der Reaction wird unter einer Glasglocke neben ungelöschtem Kalk und Schwefelsäure längere Zeit stehen gelassen; nach 1 oder 2 Monaten scheiden sich längliche, nur schwach gelb gefärbte Blättchen der genannten Verbindung ab; man befreit die Krystalle durch Abtropfen von der Mutterlauge und krystallisirt sie aus heissem Wasser um; sie sind in heissem Wasser ziemlich löslich, die Lösung ist fast geschmacklos, neutral und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag. Der Zweifachchlorwasserstoff-Mannit ist in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, schmilzt bei 174°, zersetzt sich aber dabei unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure; bei höherer Temperatur verflüchtigt er sich ohne Rückstand; seine Dämpfe brennen mit einer grün gesäumten Flamme. Durch heisses Wasser wird er sehr rasch in Chlorwasserstoffmannitan und Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

$$C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HCl)_2 - HCl = C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HCl).$$

Durch länger fortgesetztes Sieden zersetzt sich auch das Einfachchlorwasserstoff-Mannitan in Mannitan und Chlorwasserstoffsäure, während zugleich Wasser gebunden wird:

$$C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HCl) + H_2O_2 - HCl = C_{12}H_2(H_2O_2)_5.$$

(Das hierbei entstehende *Einfachchlorwasserstoff-Mannitan* ist ein neutraler, in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslicher Körper von schwach bitterlichem Geschmacke; in krystallinischem Zustande konnte es nicht erhalten werden.) Der Zweifachchlorwasserstoff-Mannit, mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, geht in *Chlorwasserstoff-Salpetersäuremannit*, $C_{12}H_2(NHO_6)_4(HCl)_2$ über. Dieser ist eine neutrale, in Wasser unlösliche, in siedendem Alkohol lösliche Verbindung. Er scheidet sich daraus in Form feiner Nadeln ab; er ist kaum explosiv und viel beständiger als der Zweifach-Chlorwasserstoff-Mannit. Die Mutterlaugen von der Darstellung des letzteren Körpers scheinen eine geringe Menge von Chlorwasserstoff-Mannit und anderen Mannitderivaten zu enthalten. — *Zweifachbromwasserstoff-Mannit*, $C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HBr)_2$. Die Darstellung dieses Körpers geschieht auf dieselbe Weise wie der entsprechenden Chlorwasserstoffverbindung; indess ist es gut, das Gemenge nur 2 Stunden lang auf 100° zu erhitzen. Nach Verlauf einer sehr langen Zeit beobachtet man in den Röhren mitunter die Abscheidung von Krystallen. Hat man einige dieser Krystalle isolirt, so ist es leicht, sich mit deren Hülfe eine grössere Menge davon zu verschaffen, man braucht nur den Gehalt der Röhren mit mehr als dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen und der Lösung die vorher abgesonderten Krystalle hinzuzufügen, worauf man unmittelbar einen Absatz von unreinem Zweifachbromwasserstoff-Mannit erhält. Man erhält übrigens dasselbe Product, wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit unter einer Glasglocke neben Kalk und Schwefelsäure stehen lässt. Die unreine Verbindung wird rasch in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Man darf die Erhitzung nur so lange fortsetzen, als zur Auflösung der Krystalle nöthig ist, da das heisse Wasser den Zweifachbromwasserstoff-Mannit zerstört. Der Körper ist geschmacklos, geruchlos, in kaltem Wasser, Aether und Alkohol unlöslich, in sehr conc. Bromwasserstoffsäure und in heissem Wasser löslich; er krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen und schmilzt bei 178° unter Zersetzung. Durch heisses Wasser wird er in Einfachbromwasserstoff-Mannitan und darauf in Mannitan zersetzt; wässrige Alkalien veranlassen die gleiche Zersetzung. Das erstgenannte Product trennt man leicht durch Abdampfen im Wasserbade und Behandlung mit Aether, welcher das Mannitan nicht löst. Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens erhält man das *Einfachbromwasserstoff-Mannitan*, $C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HBr)$, im reinen Zustande. Es ist ein neutraler, schwach bitterer, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslicher Körper. Nach längerer Zeit scheidet er sich aus den Lösungen, wenn dieselben völlig frei sind von Mannitan, als eine krystallinische Masse ab, welche unterhalb 100° schmilzt; seine Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag. — Wird Zweifachbromwasserstoff-Mannit mit kalter Salpeter-Schwefelsäure behandelt, so erhält man *Bromwasserstoff-Salpetersäure-Mannit*, $C_{12}H_2(AzHO_6)_4(HBr)_2$. Dieser Aether krystallisirt in langen Nadeln, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in siedendem Alkohol. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffäther des Mannits und seiner Derivate zwei verschiedenen Reihen angehören: die ersteren sind die eigentlichen Aether des Mannits und lassen sich durch die allgemeine Formel $C_{12}H_2(H_2O_2)_6 + nA - nH_2O_2$

ausdrücken, wo *n* alle Werthe von 1—6 annehmen kann und *A* 4 Volumen Dampf einer einatomigen Säure bedeutet; die Verbindungen der zweiten Reihe sind Aether des Mannitans; sie deriviren von den Verbindungen der ersten Reihe durch Austritt von 1 Aeq. Hydrosäure. Alle diese Körper haben dieselbe Zusammensetzung, wie die entsprechenden Aether des Dulcits. Sie zeigen dieselben Reactionen und sind überhaupt mit letzteren durchaus vergleichbar; beide Körperclassen differiren insofern, als die Derivate des Mannits durch Einwirkung von wässrigen Alkalien Mannitan liefern, während die des Dulcits Dulcitan geben, das leicht in Schleims. übergeführt werden kann. Zwischen diesen verschiedenen Aethern und den entsprechenden Aethern der mehratomigen Alkohole (z. B. Glycerin) besteht eine bemerkenswerthe Relation. Das Dichlorhydrin nämlich giebt mit conc. Alkalien Monochlorglycid, indem 1 Aeq. Chlorwasserstoff austritt: $C_6H_2(H_2O_2)(HCl)_2 - HCl = C_6H_2(H_2O_2)(HCl)$, während die Zweifachchlorwasserstoffäther des Mannits und des Dulcits sich analog in Einfachchlorwasserstoffäther des Mannitans oder des Dulcitans umsetzen: $C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HCl_2)$—$HCl = C_{12}H_2(H_2O_2)_4(HCl)$. Diese Relation scheint allgemein zu sein und allen mehratomigen Alkoholen zuzukommen. (C. r. **75**. 1187.)

L. de St. Martin, Untersuchungen über das *Santonin*. Das Santonin ist das wirksame Princip des Wurmsamens. Man stellt es seit einigen Jahren im Grossen zu therapeutischen Zwecken dar. Vf. hat die Reductions-, Oxydations- und Spaltungsproducte dieses Körpers untersucht. In der vorliegenden Mittheilung beschränkt er sich auf die erstgenannten. Das Santonin ist ein Phenol, seine Formel $C_{30}H_{18}O_6$ deutet an, dass man durch Reduction aus ihm erhalten kann: 1. ein zweiatomiges Phenol, $C_{30}H_{18}O_4$; ein einatomiges Phenol, $C_{30}H_{18}O_2$ und einen Kohlenwasserstoff, $C_{30}H_{18}$. Letzterer ist homolog mit dem Naphtalin und isomer oder identisch mit dem Amylnaphtalin. Vf. hat in der That ein einatomiges Phenol von der Formel $C_{30}H_{18}O_2$, welches er *Santonol* nennt, dargestellt. In eine lange Glasröhre brachte er zwischen zwei Asbestpfropfen ein Gemenge von 1 Thl. Santonin und 4 Thln. Zinkstaub und erhitzte durch eine Lampe, während er durch den Apparat einen Strom von Wasserstoff leitete. In dem kälteren Theile des Rohres condensirte sich eine dicke, gelblichbraune Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen zu nadelförmigen Krystallen erstarrte. Dieses Rohproduct ist indifferent gegen Lakmus, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und löslich auch in einer passenden Menge Kalilauge. Durch überschüssiges Kali erhält man in Form einer öligen Flüssigkeit *Santonol-Kalium*. Dieselbe Verbindung oder eine an Kalium reichere Verbindung scheidet sich ebenfalls in Form einer öligen Flüssigkeit ab, wenn man die ursprüngliche Lösung mit Wasser verdünnt. Durch Säuren wird das Santonol regenerirt. Diese Eigenschaften und verschiedene andere, die Vf. zu nennen unterlässt, zeigen, dass das Product ein den Phenolen analoges Verhalten besitzt. Allein das Rohproduct ist keine reine Substanz, denn die Krystalle u. die Mutterlauge haben eine verschiedene Zusammensetzung. Die ersteren entsprechen nahezu der theoretischen Formel $C_{30}H_{18}O_2$, während die Mutterlauge viel weniger Kohlenstoff enthält, vielleicht wegen der Beimengung einer zwischen dem Santonol und dem Santonin stehenden intermediären Verbindung $C_{30}H_{18}O_4$. Vf. unterwarf deshalb das Rohproduct der Destillation und erhielt dadurch zwei verschiedene Substanzen, eine krystallisirte und eine flüssige, beide ergaben sich bei der Analyse als isomer. Das *krystallisirte Santonol* besitzt das Aussehen des Stearins und hat nach möglichster Reinigung eine ziemliche Härte; Schmelzp. 135°; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwefelsäure giebt damit eine Sulphosäure, deren Barytsalz löslich ist. Das *flüssige Santonol* ist eine sehr veränderliche Substanz, welche sich an der Luft rasch braun färbt. Wie sein festes Isomeres ist es unlöslich in Wasser und sehr löslich in Aether und Alkohol. Seine Eigenschaften lassen sich schwer genau angeben, weil es offenbar mit festem Santonol gesättigt ist. Vf. setzt das Studium dieser Derivate fort. (C. r. **75**. 1190.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Gaudin, Argumente zur Aufklärung der Frage über die *Gährung*. (C. r. **75**. 1206.)

G. Lechartier und **F. Bellamy** veröffentlichen nachträglich die von Pasteur (C.-Bl. 1872. 806) erwähnte ältere Untersuchung aus dem Jahre 1869 über die *Gährung der Früchte*. (C. r. 75. 1203.)

A. Béchamp, Untersuchung über die *Functionen und die Umwandlung der Fermente*. Derselbe bemerkt in Bezug auf die Mittheilung Pasteur's (C.-Bl. 1872. 791), dass er schon in den Jahren 1862 und 1864 Versuche mitgetheilt habe, aus denen er selbst den Schluss gezogen, dass die Keime der zur Gährung nöthigen Fermente des Mostes durch die äussere Schale der Weinbeeren in denselben hineingebracht werden. (C. r. **75**. 1199. 1284.)

A. Trécul, Noch einige Worte in Bezug auf die Ansicht Pasteur's über den *Ursprung der Hefe*. (C. r. **75**. 1218.)

Bouillaud und **Clode Bernard**, Ueber die *Quellen der thierischen Wärme*. (C. r. **75**. 1230. 1432. 1433.)

W. Pfeffer, Die Wirkung der *Spectralfarben auf die Kohlensäurezersetzung in Pflanzen*.

Bei früheren Untersuchungen über die Wirkung des farbigen Lichtes auf die Zersetzung der Kohlensäure in Pflanzen (Arbeiten d. botan. Inst. in Würzburg 1871. Hft. 1; auch Bot. Ztg. 1871. Nr. 20) hatte Vf. in erster Reihe die Entscheidung einer bis dahin noch nicht angeregten, übrigens in physiologischer Hinsicht wichtigen Frage vor Augen, ob nämlich die Leistungsfähigkeit der einzelnen Spectralfarben bei der Kohlensäurezersetzung in Pflanzen dieselbe sei, gleichviel ob jene isolirt oder combinirt zur Einwirkung kommen. Das völlig beweisende Resultat fiel bejahend für diese Frage aus. Die aus den gewonnenen Zahlenwerthen construirte Curve war der Helligkeitscurve im Sonnenspectrum ähnlich und diente somit zur Bestätigung des schon von Draper gelieferten Nachweises, dass die relativen Assimilationswerthe (der Ausdruck Assimilation wird hier in dem engeren und bestimmten Sinne wie bei Sachs, Experimentalphysiologie S. 18 und Lehrb. d. Botanik 2. Aufl. S. 591. §. 6 gebraucht) für die einzelnen Spectralfarben in einem wesentlich gleichen Verhältnisse zu einander stehen, wie die Helligkeitsempfindung unseres Auges für die gleichen Farben. Es war diese Bestätigung nicht ganz gleichgültig, weil kurz zuvor Timirjaseff ein Zusammenfallen der Curve für Kohlensäurezersetzung in Pflanzen und der Wärmecurve des Sonnenspectrums behauptet hatte, freilich dabei auf unrichtigen Prämissen basirte. Gegen das bezüglich der Assimilationscurve gewonnene Resultat sind nun in jüngster Zeit von Lommel (C.-Bl. 1872. 356) und N. J. C. Müller (Botan. Unters. 1872. Hft. 1) Einwände erhoben. Ersterer glaubt theoretisch schlussfolgern zu können, dass diejenigen Strahlen, die bei der Kohlensäurezersetzung in Pflanzen die wirksamsten seien, welche im Chlorophyll am stärksten absorbirt werden und zugleich eine hohe mechanische Intensität (Wärmewirkung) besitzen. Hiernach käme dann der höchste Assimilationswerth den rothen Strahlen zwischen B und C zu, denen der dunkelste und schärfst begrenzte Absorptionsstreifen entspricht, welchen Chlorophylllösungen in der minder brechbaren Hälfte des Sonnenspectrums aufzuweisen haben. Müller seinerseits bringt Zahlen bei, welche zu Lommel's Ansicht passen. Allein Vf. zeigt, dass das letztere theoretisch keineswegs folgerichtig aus den Thatsachen abgeleitet werden kann, und thut dar, dass der Verlauf der Assimilationscurve dennoch zweifellos ein solcher ist, wie Draper und er selbst ihn feststellten. Seine Versuche wurden unter Anwendung eines möglichst lichtstarken prismatischen Spectrums, mit Hülfe der Methode des Gasblasenzählens, ausgeführt. Es wurden zwei Sammellinsen, eine von grösserer und eine von kürzerer Brennweite so combinirt, dass die vom Spiegel des Heliostaten reflectirten Sonnenstrahlen aus der zweiten Linse ziemlich parallel austraten und ein Sonnenbildchen von 40 Mmtr. Durchmesser entwarfen. Dieses würde die neunfache Helligkeit des von dem Spiegel des Heliostaten reflectirten Lichtes gehabt haben, wenn durch Absorption und Reflexion in den Linsen keine Lichtschwächung veranlasst wäre. Das fragliche Sonnenbildchen fiel mit seinem grössten Durchmesser auf einen meist 3 Mmtr. breiten Spalt, worauf der hindurchtretende Lichtstreif durch ein grosses Prisma zerlegt wurde, hinter dem dann noch eine achromatische Sammellinse von grösserer Brennweite aufgestellt war. Das so auf eine Entfernung von 2—2½ Mmtr. entworfene Spectrum maass bei den meisten Versuchen 230 Mmtr. Länge bei einer Höhe von etwas über 50 Mmtr. Bei Begränzung der Farben nach der subjectiven Empfindung des Vfs. ergiebt sich für Roth eine Länge von 33 Mmtr., für Orange 20, für Gelb 25, für Grün 36 und für die stärker gebrochenen Strahlen von 116 Mmtr., Maasse, die selbstverständlich nur einen annähernden Werth haben. Von der Lichtschwächung durch Absorption u. Reflexion abgesehen, würde die Schwächung jeder Lichtfarbe im Spectrum nahezu $^1/_{12}$ gegenüber der Helligkeit derselben Farbe im Heliostatenlichte ausmachen, ein Werth, der freilich keine Vorstellung von der wirklichen Helligkeit giebt, auf deren Bestimmung es aber auch nicht ankommen konnte. Es genügt das Factum, dass in dem leistungsfähigeren Theile des Spectrums noch eine genügend starke Kohlensäurezersetzung stattfindet. Das Hineinsehen in den gelben Spectralbezirk war übrigens kaum einen Augenblick auszuhalten. Zur Ausführung der Versuche wurden völlig gerade Zweigenden von Elodea canadensis von 45 Mmtr. Länge an einem Glasstabe befestigt und mit der Schnittwunde nach oben in einem mit Wasser gefüllten parallelwandigem Gefässe vertical in fester Lage aufgestellt. Die Pflanze stand dicht hinter einer Glaswand (Vorderwand), der Glasstab von dieser abgekehrt. An dieser Vorderwand war ein übergreifender Pappdeckel befestigt, welcher einen verticalen Spalt von 13 Mmtr. Breite besass. Genau hinter diesem wurde die Pflanze postirt, bei welcher der grösste Durchmesser eines Kreises, dessen Radien die Blätter der Quirle sind, zwischen 10—12 Mmtr. maass. Das Glasgefäss wurde dann so gegen die Strahlen des Spectrums aufgestellt, dass diese senkrecht gegen die Glaswand, resp. den Pappdeckel, fielen. Um den freilich bei der grossen Entfernung wahrscheinlich unmerklichen Fehler ganz zu umgehen, welcher daraus entspringt, dass beim geradlinigen Verschieben des Glasgefässes die Strahlen nicht mehr genau senkrecht einfallen, wurde mit der Entfernung von Prisma und Aufstellungsort des Glasgefässes als Radius auf einer festen Pappscheibe ein Stück Kreisbogen beschrieben u. dann das Glasgefäss beim Fortrücken immer so gestellt, dass dessen Hinterwand die Sehne des Kreisbogens bildete. Es wurde so auch immer genau dieselbe Partie der unverrückbar fixirten Pflanze beleuchtet, welche ihrer ganzen Höhe nach von der den Spalt passirenden

Spectralfarbe gedeckt war. Die Zählungen in den verschiedenen Spectralbezirken wurden in den meisten Fällen von dem für unser Auge hellsten Gelb aus nach einem Ende des Spectrums hin vorgenommen. Nach einer jedesmaligen Verrückung wurde ein wenig gewartet und dann durch eine nochmalige, durch kurzen Zeitintervall getrennte Zählung die Constanz des Blasenstromes festgestellt, endlich am Schluss zur Controle am Ausgangspunkte eine nochmalige Zählung vorgenommen. So ergab sich für die besonders in Betracht gezogene schwächer brechbare, aber ebenso auch für die stärker brechbare Hälfte, bei den zahlreichen Versuchen ganz ohne jede Ausnahme ein constantes Sinken der Blasenzahl beim Entfernen vom Gelb des Spectrums, nie kam auch nur die geringste Hebung, auch nicht bei sehr langsam fortschreitender Verrückung, zu Stande. Aus der grösseren Zahl von Untersuchungsreihen führt Vf. je eine für die beiden Hälften des Spectrums auf: Es wurden entwickelt in der Zeit von 1/4 Min. in Gelb 22 Blasen, in Orange gegen Gelb 19, Orange Mitte 15, Orange nach Roth 14, Roth gegen Orange 7, Roth etwas weiter 4, Roth 3, Roth 2, äusserstes Roth 1, zurück in Gelb 22 Blasen. Gleichfalls in 1/4 Min. in Gelb 25 Blasen, in Mitte von Grün 9, Mitte von Blau 6, Mitte von Indigo 4, Mitte von Violet 2, zurück in Gelb 24. Vf. suchte auch den Chlorophyllabsorptionsstreifen zwischen B und C direct auf, indem er eine Chlorophylllösung vor dem Spalte aufstellte. Nachdem dann die Pflanze genau auf diesen Streifen eingestellt war, welcher bei einer Breite von reichlich 10 Mmtr. dieselbe so gut wie vollkommen bedeckte, wurde die Blasenzahl in diesem Spectralbezirke, gegenüber dem hellsten Gelb, ermittelt. Die Blasenzahl im Gelb = 100 gesetzt, stellte sich als Mittelwerth für die angegebene Spectralzone 29,1 p. c. heraus, dabei stimmen die einzelnen Werthe sehr gut untereinander, sie oscilliren zwischen 25,0 und 31,6 p. c. Aus diesen Zahlenwerthen sieht man aber, dass ein Zusammenhang zwischen der Absorption von Lichtstrahlen in einer Chlorophylllösung und dem Assimilationswerthe jener nicht besteht. Es ergiebt sich vielmehr, dass die gelben Strahlen bei der Kohlensäurezersetzung die am meisten leistungsfähigen sind. Vf. fügt diesem schon früher erhaltenen Resultate jetzt noch hinzu, dass das Hauptmaximum mit dem für unser Auge hellsten Gelb zusammenfällt, also nahe bei D nach E zu liegt. Aus einer grösseren Anzahl von Zahlenreihen, welche in der botanischen Zeitung mitgetheilt sind, ergeben sich folgende Mittelwerthe für die einzelnen Spectralfarben, wenn man die im Gelb gefundenen Blasen = 100 setzt: Roth = 25,4, Orange = 63,0, Gelb = 100,0, Grün = 37,2, Blau = 22,1, Indigo = 13,5, Violet = 7,1. Eine genaue Untersuchung der durch diese Zahlen erhaltenen Zersetzungscurve ergiebt nun überdies, dass secundäre Maxima von irgend welcher Erheblichkeit bestimmt nicht existiren. Denn die Zählungen der Blasen ergaben ohne jede Ausnahme bei der Verschiebung nach dem rothen oder blauen Ende des Spectrums eine Abnahme der Gasblasenzahl, auch bei einer geringen Verschiebung blieb die Zahl der Blasen niemals dieselbe als zuvor, stets sank sie, wenn auch nur um einen geringen Werth. (Pogg. Ann. **148**. 86.)

E. Gerland, Ueber *die Rolle des Chlorophylls bei der Assimilationsthätigkeit der Pflanzen und das Spectrum der Blätter*. Eine Reihe früher vom Vf. ausgeführter Versuche, deren Resultate C.-Bl. 1872. 735 mitgetheilt sind, liessen es als wahrscheinlich ansehen, dass das Chlorophyll der Pflanzen eher das Product als der Träger des Assimilationsprocesses sein möchte. Dieselben hatten ergeben, dass genannter Stoff gerade durch die Lichtarten, welche er hauptsächlich absorbirt, auch zerstört, verfärbt wird; es sind dies bekanntlich die Strahlen des Absorptionsstreifens J und die des violetten Endes des Spectrums. Will man nun nicht zwischen lebendem und todtem Chlorophyll unterscheiden, welchen Unterschied das spektroskopische Verhalten der Blätter nicht zulassen möchte, so erscheint die Annahme ungereimt, dass dasselbe in den Pflanzen sich so ganz anders verhalten soll, wie ausserhalb derselben. Es bleibt demnach nur übrig, das Chlorophyll als nothwendiges Product der Assimilation anzusehen und es stehen dieser Ansicht, wie es scheint, keine beträchtlichen Schwierigkeiten entgegen, wenn man nur scharf zwischen dem Chlorophyll, dem grünen, mit Alkohol etc. ausziehbaren Farbstoffe und den Chlorophyllkörpern, den durch diesen Farbstoff grün gefärbten Protoplasmatheilchen, unterscheidet. Denn da der Farbstoff nur in so geringer Menge in den Chlorophyllkörpern enthalten ist, dass nach dem Ausziehen des ersteren die letzteren Form und Volumen vollständig beibehalten, so wird man von vorn herein eher geneigt sein, den protoplasmatischen Grundstoff für den Träger der Assimilation zu halten, als den allerdings in allen assimilirenden Theilen gleichzeitig auftretenden Farbstoff. Die bis zur Beendigung der genannten Arbeit vorliegenden Assimilationsversuche hatten das gelbe Licht als das für die Kohlensäurezerlegung wirksamste ergeben; sie liessen sich also sehr wohl mit obiger Ansicht vereinigen. Ebenso das spektroskopische Verhalten der grünen Blätter. Da aber die Untersuchungen von Lommel und N. J. C. Müller (vergl. das vorige Referat über Pfeffer) zu anderen Resultaten zu führen scheinen, so unterwirft Vf. die letzteren einer Kritik und gelangt zu einer Verwerfung derselben. Hieran schliessen sich ausführliche Mittheilungen über das Spectrum der grünen Blätter. (Pogg. Ann. **148**. 99.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Pisani, Ueber ein neues *Silberamalgam* von Konsberg in Norwegen. (C. r. 75. 1274.)

Jeannel, Untersuchungen über die *Entstehung der natürlichen salpetersauren und salpetrigsauren Salze im Boden*. (C. r. 75. 1244.)

7. Analytische Chemie.

A. Leclerc, *Bestimmung des Mangans im Boden und in den Pflanzenaschen.* Vf. bestimmt das Mangan auf maassanalytischem Wege, indem er es in Uebermangansäure verwandelt und mit einer geeigneten Flüssigkeit titrirt. Diese Umwandlung lässt sich, wie bekannt, sehr leicht durch Mennige erreichen, weil Eisen u. Aluminium, die einzigen Körper, welche auf die Uebermangans. wirken könnten, als Oxyde vorhanden sind. Der zu untersuchende Boden wird zunächst geglüht und dann mit reiner Salpetersäure gekocht, wobei man zu verhüten hat, dass Eintrocknung stattfindet, denn bekanntlich zersetzt sich das salpetersaure Mangan bei 142° in MnO_2, welches durch Salpetersäure fast gar nicht angegriffen wird. Wenn die Einwirkung vollendet ist, filtrirt man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen. Ein Theil der Lösung, derjenige nämlich, in welchem man das Chlor mit salpeters. Silber bestimmt hat, wird in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt. In diesem Augenblicke nimmt man vom Feuer und sobald die Masse aufgehört hat zu sieden, fügt man ein wenig Mennige hinzu und rührt gut um. Die Flüssigkeit färbt sich violet; man lässt einige Minuten absetzen, filtrirt durch chlorfreien Asbest und verschreitet zum Titriren. Die Flüssigkeit enthält einen geringen Ueberschuss von Salpetersäure, übermangans. Kali, salpeters. Blei, Eisen-, Aluminium-, Magnesium-, Calcium-, Natrium- und Kaliumsalze. Wegen der Anwesenheit des salpetersauren Bleies kann man nicht mit schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak titriren, weil der dabei entstehende Niederschlag von schwefels. Blei den Endpunkt der Reaction zu erkennen verhindert; ebenso wenig lässt sich Oxalsäure anwenden, da man in diesem Falle, wenigstens wenn kein grosser Ueberschuss von Salpetersäure da ist, kohlens. Blei erhält. Vf. hat demnach das salpetersaure Quecksilberoxydul versucht u. sehr befriedigende Resultate erhalten. Dasselbe wird durch ein so energisches Oxydationsmittel, wie das übermangansaure Kali ist, leicht in Oxydsalz umgewandelt und das Ende der Reaction ist sehr gut dadurch wahrzunehmen, dass die röthliche Färbung der Flüssigkeit, wenn viel Mangan vorhanden war, in Gelbgrün verändert, wenn wenig Mangan vorhanden war, vollständig entfärbt wird. Bei Anwendung dieses Quecksilbersalzes entsteht in der Flüssigkeit, wenn diese hinreichend sauer ist, kein Niederschlag, ist sie dagegen neutral oder nur schwach sauer, so entsteht ein Niederschlag von Manganoxyd. Die Quecksilberlösung wird durch eine titrirte Lösung von Chamäleon gestellt. Diese Methode eignet sich ebenso gut für die Analyse der Aschen und wurde vom Vf. durch zahlreiche Versuche geprüft, welche befriedigende Resultate gaben. Die Reaction lässt sich durch die Formel $Mn_2O_7,KO + 4Hg_2O,NO_5 + 5NO_5 = KO,NO_5 + 8HgO,NO_5 + Mn_2O_3$ darstellen. (C. r. 75. 1209.)

8. Technische Chemie.

A. Scheurer-Kestner, Ueber *die Ursachen des Verlustes an Natrium beim Sodafabricationsprocesse* nach Leblanc. Vf. hatte früher (C.-Bl. 1870. 539) festgestellt, dass bei der Calcination der Rohsoda weder Reduction des Natronsulphates zu Natrium, noch Verflüchtigung dieses Metalles stattfindet, dass vielmehr der grösste Theil des Verlustes von der Entstehung unlöslicher Natriumverbindungen herrührt, welche in den Sodarückständen zurückgehalten werden. Durch die gegenwärtigen Untersuchungen zeigt der Vf., auf welche Weise man diesen Verlust auf ein Minimum reduciren kann und welches die hauptsächlichen Ursachen für die Entstehung der unlöslichen Natriumverbindungen sind. Die vorhandenen Analysen der Sodarückstände von verschiedenen Autoren (Kynaston, Muspratt, Brown, Unger, Kopp, Scheurer-Kestner) zeigen, dass der Gehalt an Natron sehr variabel ist. Die Rückstände, welche Vf. zur Untersuchung benutzt hat, sind unter normalen Bedingungen in der Fabrik chemischer Producte zu Thann erhalten worden. Die Proben der Analyse wurden so hergestellt, dass man ungefähr 4000 Kil. Rückstände in dem teigigen Zustande, in welchem sie nach dem Auslaugen erhalten werden, zerrieb und innig mischte und hierauf bei 100° trocknete. Die Resultate der ersten Versuchsreihe beziehen sich auf Rückstände, welche von einer durch Schmelzen von 100 Sulphat und 95 Kalkstein erhaltenen Rohsoda herstammen; die der zweiten Versuchsreihe beziehen sich auf Rückstände von 100 Sulphat und 112 Kalkstein. Erste Reihe: Gehalt an Natrium 0,41 p. c., 0,35, 0,41, 0,39, 0,38, Mittel 0,39 p. c. Zweite Reihe: 1,30 p. c., 1,28, 1,30, 1,54, 1,41, Mittel 1,36 p. c. Der letzte Versuch beider Reihen bezieht sich auf Rohsoda, zu deren Darstellung

man sehr fette, 18—20 p. c. Asche enthaltende Kohle angewendet hatte. Die vorhergehenden vier Versuche in beiden Reihen dagegen beziehen sich auf solche Rückstände, deren Rohsoda man mittels einer mageren, nur 10—12 p. c. Asche enthaltenden Kohle erhalten hatte. Es folgt daraus, dass ungeachtet der grossen Verschiedenheit des reducirenden Körpers die Resultate dennoch keine wesentliche Abweichung zeigen. Dagegen ergiebt sich, dass ein grosser Ueberschuss von Kalkstein zu einer beträchtlichen Vermehrung der unlöslichen Natriumverbindungen in den Rückständen Veranlassung giebt. Die folgenden Versuche wurden mit Rückständen angestellt, welche man im Laboratorium durch Auslaugung von Rohsoda dargestellt hatte, die auf industriellem Wege gewonnen worden war. Bei Anwendung von 98 p. c. Kalkstein (auf 100 Sulphat) enthielten die Rückstände 0,59 Natrium, bei 102 Kalkstein 0,86 Natrium, bei 107,5 Kalkstein 1,27 Natrium und bei 111 Kalkstein 1,30 Natrium. Diese Versuche thun dar, dass nicht nur im Allgemeinen der Gehalt an unlöslichen Natriumverbindungen mit dem Procentgehalte des Kalksteins zunimmt, sondern mit demselben proportional wächst. Der grösste Theil des überschüssigen Kalksteines verwandelt sich während der Calcination der Rohsoda in Kalk. Die folgenden Experimente weisen in dem Kalkhydrate das Vorhandensein einer Absorptionsfähigkeit für die in der Soda enthaltenen Natriumverbindungen nach. Man muss daher vornehmlich dem Kalke die Wirkung zuschreiben, mehr oder weniger grosse Mengen Natrium in den Rückständen zurückzuhalten. Indess vermag das Kalkhydrat für sich allein kein Natrium zurückzuhalten; nur wenn man es mit einer Lösung von kohlens. Natron zusammenbringt, absorbirt es Natriumsalz und macht dasselbe unlöslich. Eine Auflösung von Natronhydrat mit Kalkmilch gekocht, giebt einen Rückstand, welcher nach dem Abfiltriren nur sehr geringe Mengen Natrium (0,13 p. c. des getrockneten Rückstandes) enthält; wenn man aber statt des Natronhydrates kohlensaures Natron nimmt, so findet man im Rückstande nach sorgfältigstem Auswaschen bedeutende Mengen Natronsalz. Zwei Versuche ergaben 4,95 und 4,75 p. c. des getrockneten Rückstandes. Es ist demnach durch diese Versuche bewiesen, dass, wenn man Rohsoda in Wasser löst, der Kalk, indem er Wasser aufnimmt und auf die gelöste Soda einwirkt, eine gewisse Menge Natronsalz unlöslich macht. Daraus muss folgen, was auch durch die obigen Versuche bestätigt worden ist, dass die Absorptionsfähigkeit der Sodarückstände für Natriumverbindungen mit dem Gehalte derselben an Kalk zunimmt, oder mit anderen Worten, dass sie im Verhältnisse zu dem Ueberschusse von Kalkstein steht, welchen man bei der Fabrication der Rohsoda in Anwendung gebracht hat. Der Einfluss der Porosität der Rohsoda wurde durch folgende Versuche dargethan. Vf. unterwarf eine sehr poröse Rohsoda und eine andere von dichter Beschaffenheit der Auslaugung (im Grossen). Die erhaltenen Rückstände wurden zerrieben und untersucht. Der Rückstand des porösen Rohproductes enthielt 1,44 p. c. Natrium und der des dichten 1,97 p. c. Darauf wurden dieselben beiden Rohproducte, das poröse sowohl wie auch das dichte, zerrieben und ausgelaugt. Der Rückstand von jenem enthielt 0,85, der von diesem 0,80 p. c. Natrium. Man sieht, dass durch das Zerreiben beide Proben ein gleiches Resultat ergaben, während sie in ihrem ursprünglichen Zustande ein verschiedenes Verhalten beim Auslaugen zeigten und Rückstände lieferten, welche nicht allein grössere Mengen Natrium einschlossen, sondern auch in ihrem Gehalte an Natrium eine auffallende Differenz zeigten. Wenn hiernach auch der Einfluss der Textur nicht zu verkennen ist, so steht er doch dem eines Ueberschusses an Kalkstein nach. (C. r. **75**. 1184.)

Ueber die Molecular- und Körperfarbe der Metalle, insbesondere des Goldes und über die blaue Verbindung des Schwefels mit Schwefelsäure,

von

W. Stein.

Die Molecularfarbe der Metalle ist von ihrer Körper- oder Oberfläche verschieden, d. h. sie sind im höchst fein zertheilten Zustande anders gefärbt als in zusammenhängenden Stücken. Dass durch eine weitgehende Zertheilung der Glanz verloren geht, erklärt sich aus dem Verschwinden spiegelnder Flächen. Wie es aber kommt, dass zugleich eine Aenderung der Farbe eintritt, wird erst dann vollkommen klar werden, wenn wir über das Verhalten der kleinsten Körpertheilchen zum Lichte überhaupt bestimmtere Vorstellungen gewonnen haben werden. Unbeschadet dessen

kann man, wie Vf. glaubt, schon jetzt aus den bekannten oder doch leicht zu beobachtenden Erscheinungen die Regel heraus erkennen, dass mit dem Grade der Zertheilung die Farbe der Metallmoleküle dunkler wird. Mit anderen Worten heisst dies, dass von den Metallmolekülen um so weniger weisses Licht zurückgeworfen wird, je kleiner sie sind. Das weisse Licht verschwindet also; wir sagen, es wird absorbirt. Ist das Licht eine besondere Art der Atombewegung, so geht hierbei Bewegung verloren. Was wird aus ihr? — Vergleicht man spiegelnde Flächen mit solchen im Zustande der Zertheilung befindlichen Körpern, von denen man sagt, dass sie das Licht absorbiren, so findet man, dass ihr verschiedenes Verhalten zum Lichte mit einer zweiten Verschiedenheit verbunden ist; denn die spiegelnde Fläche wird nicht merklich warm, während der Licht absorbirende Körper sich wahrnembar erwärmt. Aehnlich verhalten sich weisse und gefärbte Flächen überhaupt. Hierin liegt, wie Vf. glaubt, die Antwort auf unsere Frage, die, allgemein ausgedrückt, so lautet: Wenn beim Uebergange des weissen Lichtes in farbiges ein Theil der Lichtbewegung verschwindet, so wird Wärme erzeugt. Wo aber Wärme auftritt, da muss Kraft verwendet worden sein, und im vorliegenden Falle kann man sich denken, dass sie verbraucht worden sei, entweder um die Körperatome in farbige Luftschwingung von geringerer Schwingungszahl als das weisse Licht direct zu versetzen, oder durch das Interferiren von Lichtwellen, oder endlich durch beides zugleich. Dass es sich bei den Lichterscheinungen in der That um eine Kraftwirkung handelt, beweist am deutlichsten das Verhalten durchsichtiger Körper gegen das atmosphärische Licht unter verschiedenen Einfallswinkeln. Beruht die Durchsichtigkeit im Allgemeinen darauf, dass die Atome durchsichtiger Medien mit Leichtigkeit von den atmosphärischen Lichtschwingungen in eine gleiche Bewegung versetzt werden*, etwa so wie selbsttönende Saiten durch atmosphärische Tonschwingungen, so bestätigt das angezogene Verhalten nur, was für andere Fälle längst bekannt ist, dass die Kraftwirkung, welche von den atmosphärischen Lichtwellen ausgeht, in normaler Richtung am grössten ist, dass sie aber um so mehr geschwächt wird, je mehr sie von der normalen Richtung abweicht. Ja es kann, wie man weiss, bei einer gewissen Grösse des Einfallswinkels, welche nach der Schwingungsfähigkeit der Körperatome veränderlich ist, dahin kommen, dass gar kein Licht mehr durch das betreffende Medium hindurchgeht, sondern Alles zurückgeworfen wird. In diesem Verhalten liegt die Erklärung dafür, dass durchsichtige feste und flüssige Körper, wenn sie fein zertheilt werden, ihre Durchsichtigkeit verlieren, sowie alle poröse Körper undurchsichtig sind. Da Vergrösserung des Widerstandes dieselbe Folge hat, wie Verminderung der Kraft, so sind solche Körper undurchsichtig (akinetisch), deren Atome auch der normalen Einwirkung der atmosphärischen Lichtwellen einen zu grossen Widerstand entgegensetzen, um in Schwingung zu gerathen. Früher stellte Vf. sich zwar vor, dass diese Atome hierbei in sogen. stehende Schwingungen versetzt werden. Wäre diese Ansicht indessen richtig, so müsste doch eine Ursache vorhanden sein, welche verhindert, dass die stehenden Schwingungen in fortschreitende übergehen, und eine solche vermag Vf. nicht aufzufinden. — Die Zustände, denen man hier begegnet, haben eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Körper gegen die Elektricität, so dass man durchsichtige u. undurchsichtige Körper auch als Leiter und Nichtleiter des Lichtes bezeichnen könnte. Ausser diesen giebt es noch Körper, welche weder wirkliche Leiter noch Nichtleiter des Lichtes sind. Man könnte sie partielle Leiter nennen und sich vorstellen, dass ihre Atome zwar, jedoch nur unvollkommen lichtschwingend werden können. Die weissen Licht-

---

*Man könnte die lichtschwingenden Körper allgemein photokinetische oder kurz kinetische nennen, dann würden die durchsichtigen eukinetisch oder diakinetisch; solche, welche nicht in Lichtschwingung versetzt werden akinetisch und solche, welche nur schwierig oder unvollkommen schwingend werden, allokinetisch oder weil sie gefärbt sind, chrookinetisch heissen können.

wellen verlieren dadurch einen Theil ihrer Bewegung und es entsteht farbiges Licht. Partielle Leiter (nicht zu verwechseln mit unvollkommenen Leitern) erscheinen demnach stets gefärbt.

Unter den Metallen sind diejenigen mit weisser oder etwas in's Graue spielender Oberfläche der Kürze wegen zusammen als Nichtleiter zu bezeichnen. Dass nichtsdestoweniger ihre Moleküle gefärbt erscheinen, und zwar mehr oder weniger schwarz, ist bekannt. Wenn man den nächsten Grund der Undurchsichtigkeit der Metalle in der überwiegenden Cohäsionskraft sucht, so könnte man sich versucht fühlen, diese Erscheinung durch den verminderten Widerstand der Atome erklären zu wollen. Schon aus dem, was über das Verhalten durchsichtiger Körper zum Lichte angeführt wurde, ergiebt sich indessen, dass eine solche Erklärung nicht annehmbar sein würde. Es widerspricht ihr aber noch ausserdem die Thatsache, dass die Farbe der Moleküle mit dem Grade der Zertheilung nicht lichter, wie es nach dieser Ansicht vorausgesetzt werden müsste, sondern dunkler wird. Um sich von der Wichtigkeit dessen zu überzeugen, braucht man nur einen farbigen Körper zu pulvern und man wird finden, dass das Pulver stets lichter ist als ein ganzes Stück; Goldrubinglas von gesättigter Färbung z. B. wird ganz blass schmutzigrosa. Gerade dieser Umstand deutet vielmehr auf eine andere Ursache, nämlich auf ein Interferiren der Lichtwellen hin. Da kein Grund vorliegt, für die Moleküle der gefärbten Metalle ein anderes Verhalten gegen das Licht als das der ungefärbten ist, vorauszusetzen, so darf man, wie Vf. glaubt, bis eine bessere Erklärung gefunden sein wird, annehmen, dass die Molecularfarbe der Metalle durch Interferiren verursacht oder wesentlich beeinflusst wird; dass dagegen das Aussehen ihrer Oberfläche bedingt ist durch den grösseren oder geringeren Widerstand, welchen die Atome der Einwirkung der atmosphärischen Lichtwellen entgegensetzen.

Ein ganz besonderes Interesse bieten die Farbenerscheinungen dar, zu denen das Gold Veranlassung giebt. Goldplättchen lassen, wenn sie nach Ehrenberg's Messungen nicht über $^1/_{3000}'''$ dick sind, blaues Licht durch sich hindurchgehen. Da die Oberflächenfarbe ein röthliches Gelb ist, so ist das Gold dichroïtisch, und hieraus erklären sich zum Theil die Farben, welche man an Goldniederschlägen beobachtet.

Wenn man durch ein Reductionsmittel, welches selbst auf die Farbe des Niederschlages nicht verändernd einwirken kann, Goldlösungen reducirt, so gelingt es bei angemessener Regulirung der Verdünnungen den Goldniederschlag in zusammenhängender Schicht an den Wandungen des Glases zu erhalten und den Dichroismus ganz rein zu beobachten. Das durchgehende Licht ist dann indigblau, das reflectirte zeigt die reine Oberflächenfarbe des Goldes. Aus etwas mehr conc. Lösungen schlägt sich das Gold in der Regel so nieder, dass es anfänglich in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und erst später zu Boden fällt. Während der Suspension erscheint es, so lange nur wenige Goldtheilchen in der Flüssigkeit sind, bei durchgehendem Lichte, wie der zusammenhängende Niederschlag, blau. Bei Vorhandensein grösserer Mengen, sowie nach dem vollständigen Absitzen ist es braun in verschiedenen Tönen. Bisweilen, jedoch selten, sieht man es sogar blaugrün.

Wenn man bei Betrachtung des zusammenhängenden Goldniederschlages das direct durchgehende weisse Licht durch reflectirtes ersetzt, indem man weisses Filtrirpapier möglichst dicht hinter denselben anlegt, so erscheint er blau, selbst wenn man ihn bei direct auffallendem Lichte beobachtet. Dies beweist, dass die Papierfaser auch, nachdem sie von dem Goldniederschlage bedeckt ist, noch weisses Licht aussendet. Hierdurch findet eine andere bekannte Erscheinung ihre Erklärung. Wenn man nämlich Filtrirpapier mit einer verdünnten Goldlösung tränkt und diese am Lichte eintrocknen lässt, so färbt sich dasselbe endlich blau. Das hierbei reducirte Gold lagert sich unmittelbar auf der Papierfaser ab, welche, wie im vorigen Versuche, weisses Licht durch dasselbe hindurchsendet. Wie es kommt, dass das unter solchen Umständen abgelagerte Gold bisweilen nicht rein blau, sondern manchmal schwärzlich oder röthlichblau gefärbt erscheint, wird aus den nachfolgenden Auseinandersetzungen klar werden.

Beobachtet man einen auf dem ebenen Boden eines Becherglases in möglichst dünner Schicht abgelagerten Goldniederschlag durch die Flüssigkeit hindurch gegen ein Blatt weisses Papier in angemessener Entfernung, so erscheint er nur stellenweise rein, im Uebrigen schmutzig schwärzlich blau. Ersetzt man das weisse Papier durch schwarzes, so erscheint der Niederschlag stellenweise rothgelb, im Uebrigen braungelb. Vermischt man reines Ultramarinblau mit wenig Rothgelb (z. B. Chromorange), so findet man, dass dasselbe schmutzig und dunkler, d. h. schwärzlichblau wird. Mischt man dagegen zu Rothgelb wenig Ultramarin, so erhält man eine gelbbraune Farbe. Die beiden vorgenannten Versuche liessen ganz ähnliche Mischfarben erkennen, die nur in Folge einer Vermischung von durchgehendem, also blauen, mit reflectirtem, also rothgelben Lichte zu Stande gekommen sein konnten. Im ersten Versuche herrschte, wie es selbstverständlich ist, das durchgehende, im zweiten das reflectirte Licht vor. Die beiden Versuche repräsentiren zwei extreme Fälle, zwischen denen nun mannigfaltige Varianten von Blau und Rothgelb, darunter auch mit hervortretendem Grün, denkbar sind und wirklich beobachtet werden können, je nachdem man dünnere oder dichter abgelagerte oder suspendirte Goldniederschläge vor sich hat.

Die Farbe der Goldniederschläge kann indessen noch mannigfaltiger werden durch zwei weitere Umstände. Wenn nämlich eine Goldschicht, um dichroitisch zu sein, nicht dicker sein darf als $^1/_{3000}'''$, so müssen diejenigen Theilchen eines Goldniederschlags, welche dicker sind

(gewöhnliches Gold), nur die reine Goldfarbe zeigen und es wird in einem solchen Falle in der Farbe des Niederschlags das Gelb vorherrschen. Für den Dichroismus des Goldes besteht jedoch auch nach unten hin eine Grenze, d. h. er verschwindet bei einer gewissen Kleinheit der Moleküle. Zwar ist diese Grenze bis jetzt nicht durch Messungen festgestellt, es lässt sich jedoch voraussetzen, dass sie da liegen werde, wo die Zertheilung des Goldes einen solchen Grad erreicht hat, dass die Interferenzen in Wirksamkeit treten. Denn sobald dies geschieht, müssen die Interferenzfarben mit dem dichroitischen Blau Mischfarben erzeugen. Solches „moleculares" Gold lässt sich in allen den Goldniederschlägen vermuthen, in welchen eine wahrnehmbare Beimischung von Roth sich zeigt: es ist indessen nicht leicht, es im reinen Zustande und ganz frei von dichroitischem Golde zu erhalten. Indem Vf. einige Tropfen Goldchloridlösung mit einer grösseren Menge Alkohol mischte, dann soviel wasserfreies kohlensaures Natron hinzubrachte, bis die Flüssigkeit vollständig aufgesaugt war, hierauf unter Erwärmung innig mengte, bis zur Trockenheit, dann schwach glühte und das Natron durch heisses Wasser entfernte, erhielt er moleculares Gold von dunkelbrauner Farbe, welches unter Wasser in einem Porcellanschälchen betrachtet, nur an den Rändern der Flüssigkeit einen violettrothen Ton zeigte. Auf nassem Wege erhielt er es von schönster Purpurfarbe, aus einer so verdünnten Goldlösung, dass die zugemischte wässerige schwefelige Säure erst nach wochenlangem Stehen darauf einwirkt.

Man kann demnach am Golde drei Zustände, die indessen nichts mit allotropischen Modificationen gemein haben, unterscheiden, nämlich gewöhnliches, dichroitisches und moleculares Gold, welche im einen oder anderen Falle auf die Farbe der Goldniederschläge von Einfluss sind. Das moleculare Gold giebt überdies Veranlassung zur Entstehung von Restfarben, welche im Goldpurpur und Goldrubinglas ihre Vertreter haben. Ehe indessen auf diese näher eingegangen wird, ist einer anderen Erscheinung zu gedenken, die mit den im Vorhergehenden besprochenen wenigstens eine sehr grosse Aehnlichkeit hat, nämlich die sogenannte blaue Verbindung des Schwefels mit wasserfreier Schwefelsäure.

Wenn man zu frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser wenig Eisenchlorid bringt, so entsteht, wie Wöhler und A. Vogel (Handwörterb. d. Ch. Bd. 7. 483) zuerst beobachtet haben, „blauer Schwefel." Man darf jedoch nicht ausser Acht lassen, dass dieser Schwefel nur im durchgehenden Lichte blau erscheint. Vf. wenigstens ist nicht im Stande gewesen, etwas Anderes zu sehen. Beim Aufeinanderwirken von Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff wird erfahrungsmässig Schwefel abgeschieden. Im angeführten Versuche ist dessen Menge so gering, dass er möglicherweise im Momente seines Freiwerdens in der Flüssigkeit gelöst ist und sich erst später abscheidet, jedenfalls aber sich in einem Zustande höchster Zertheilung befindet. Der Umstand, dass die Körperfarbe des Schwefels gelb ist, würde nun die Ansicht, dass er unter diesen Umständen, ähnlich wie das Gold, dichroitisch sei, rechtfertigen. Nur der hohe Grad der Zertheilung, sowie die Thatsache, dass dichtere Schichten von krystallisirtem wie von amorphem Schwefel gelbes Licht durchlassen, stehen dieser Annahme entgegen und sprechen vielmehr dafür, dass es sich um eine Interferenzerscheinung handelt. Wie dem aber auch sein mag, so steht doch die Thatsache fest, dass der Schwefel bei einem gewissen Grade der Zertheilung im durchgehenden Lichte eine blaue Farbe zeigt, und dies genügt, wie Vf. glaubt, zur Erklärung der blauen Farbe der in Rede stehenden Schwefelsäureverbindung. Beim Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure mit Schwefelblumen scheint der Dampf der ersteren die letzteren zu durchdringen und, sei es durch seine blosse Verdichtung oder eine weitergehende Einwirkung, so viel Wärme zu erzeugen, dass der Schwefel schmilzt. Sobald dieser nun mit der festen Säure in Berührung kommt, fliesst er mit dieser zu einer Flüssigkeit zusammen, die, je nach dem Verhältnisse von Säure und Schwefel, blau, grün oder braun ist. Ist die Säure in Folge eines geringen Wassergehaltes von vornherein flüssig, so entsteht auf Zusatz einer angemessenen Menge Schwefel augenblicklich eine in dünnen Schichten blaue, dickliche Flüssigkeit. Nach A. Vogel (Handwörterb. der Chem. 7. 483) bestehen drei chemische Verbindungen von Schwefel mit wasserfreier Schwefelsäure, eine braune mit dem grössten Schwefelgehalte, 1 Schwefel : 5 Schwefelsäure; eine grüne aus 6 Schwefel : 40 Schwefelsäure und die blaue aus 1 Schwefel : 10 Schwefelsäure. Vf. glaubt, dass man es nur mit einer ungewöhnlichen Art von Mischung zu thun hat, in welcher der Schwefel nicht einmal vollständig gelöst, sondern nur höchst fein zertheilt und suspendirt vorhanden ist, wie auch u. a. Goldpurpur wochenlang in der Fällungsflüssigkeit suspendirt bleiben kann. Dafür spricht der Umstand, dass die blaue Flüssigkeit nach 5—6 Wochen unter Abscheidung von Schwefel eine bräunlichgelbe Farbe annimmt (l. c.), hinreichend deutlich. Die Farbe der Flüssigkeit ist übrigens, wie schon erwähnt, nur in dünnen Schichten, oder wenn man sie mit Schwefelsäure verdünnt, d. h. im durchgehenden Lichte, blau. Der in der Schwefels. suspendirte Schwefel verhält sich also ebenso, wie der aus Schwefelwasserstoff ausgeschiedene und in Wasser suspendirte, er giebt Veranlassung zur Verwandlung des weissen Lichtes in blaues. Aber auch hier zeigt es sich, dass die Erscheinung nicht durch Dichroismus hervorgerufen ist, denn die dickliche Flüssigkeit erscheint im reflectirten Lichte nicht gelb, sondern beinahe schwarz. Obgleich Vf. eine Ahnung von der wahren Ursache dieser Erscheinung schon jetzt hat, wagt er doch nicht, sich schon darüber auszusprechen, da es ihm an genügenden Beweisen fehlt.

Wie auf die flüssige Mischung das direct durchgehende, so wirkt auf dieselbe, sofern sie bei einem Ueberschusse von Schwefelsäure erstarrt, das von letzterer ausgestrahlte weisse Licht. Die

Schwefelsäure spielt in diesem Falle dieselbe Rolle wie das Papier, auf dem sich reducirtes Gold abgelagert hat.

Ist nun die Farbe des Schwefels, welcher in die Mischung eingeht, bräunlichgelb, so ist leicht einzusehen, dass die sogen. grüne und braune Verbindung nichts anderes sind als Mischungen, deren Farbe aus Blau mit dem Bräunlichgelb des Schwefels in verschiedenen Verhältnissen entsteht.

Was die Restfarben des Goldes betrifft, so sind zu denselben der Goldpurpur und das Goldrubinglas zu rechnen.

Der Goldpurpur entsteht, wie bekannt, wenn einer verdünnten Goldlösung Zinnchlorür, entweder allein oder zugleich mit Zinnchlorid, zugesetzt wird. Die Rolle des Zinnchlorürs hierbei ist nicht zweifelhaft; es reducirt das Gold aus seiner Lösung, indem es selbst in Zinnchlorid übergeht. Unerklärt dagegen ist bis jetzt, weshalb zugleich das entstandene Zinnchlorid zerlegt und zugleich mit dem Golde Zinnoxydhydrat niedergeschlagen wird. Für die hier anzustellenden Betrachtungen genügt es indessen zu wissen, dass dies geschieht, denn die Farbe des Goldpurpurs ist durch das Vorhandensein von Zinnoxydhydrat bedingt, indem es als weissschwingendes Mittel die Farbe des ausgeschiedenen Goldes zerlegt und eine Restfarbe zu Stande bringt. Eine solche Zerlegung ist jedoch an bestimmte Mischungsverhältnisse gebunden, denn das weissschwingende Mittel hat eine bestimmte Kraftwirkung auszuüben, und eine gewisse Menge leukogener Bestandtheile des dreifarbigen Mediums in Weiss zu verwandeln. Ist die Kraftwirkung zu schwach, so bleibt ein Theil derselben unverändert und mischt sich der Restfarbe bei. Die Farbe des Goldpurpurs ist daher im durchgehenden Lichte stets schöner und reiner, so lange er in der Fällungsflüssigkeit suspendirt ist, weil dann die Wirkung des Zinnoxydhydrats noch durch die des directen durchgehenden Lichtes verstärkt wird.

Ist diese Ansicht richtig, so folgt daraus, dass der Purpur, welcher das meiste Zinnoxyd enthält, die reinere und darum schönere Farbe zeigen muss, und dies wird in der That durch Analysen von Berzelius bestätigt. Ein mit Zinnchlorür allein dargestellter Purpur von dunkelbrauner Farbe enthielt (Lehrb. 3. 185) 64,0 Zinnoxyd und 28,0 Gold; ein anderer mit Zinnchlorür und Zinnchlorid dargestellter, von reinerer Purpurfarbe dagegen 72,6 Zinnoxyd und 15,8 Gold, d. h. auf die gleiche Menge Gold, wie der erste, die doppelte Menge von Zinnoxyd. Indem diese Analysen zur Bestätigung des Vf's. Ansicht dienen, klären sie zugleich einen Theil der Rolle auf, welche das Zinnchlorid bei der Darstellung des Goldpurpurs spielt.

Um seine Ansicht durch weitere Versuche noch mehr zu befestigen, fällte er Lösungen von Chlorbarium, von Bleioxyd, von Wismuthoxyd, denen er Goldchlorid beigemischt hatte, durch doppeltschwefligsaures Natron in der Voraussetzung, dem Goldpurpur ähnliche Niederschläge zu erhalten. Der Erfolg entsprach jedoch seiner Voraussetzung nicht; denn wenn er sehr wenig Gold anwendete, blieb die Reduction aus*, und bei Anwendung von mehr Gold erhielt er nur blaue oder im günstigsten Falle violette Niederschläge. Die Erklärung fand er schliesslich in dem Umstande, dass die schweflige Säure schneller auf die Oxyde, mit denen sie unlösliche Verbindungen bildet, als auf das Gold einwirkte, welches in Folge dessen im dichroitischen Zustande sich über die weissen Niederschläge ablagerte. Das Zinnchlorür eignet sich daher für die Erzeugung von Goldpurpur um deswillen, man darf wohl sagen, zur Zeit allein, weil es das Gold aus der am stärksten verdünnten Lösung noch schnell genug reducirt und gleichzeitig zur Entstehung von Zinnoxydhydrat Veranlassung giebt, dessen zweite Rolle darin besteht, zur grösseren Zertheilung des Goldes beizutragen. Dadurch entsteht nun, jedenfalls vorherrschend, moleculares Gold und dieses ist in der innigsten Mischung mit dem weissstrahlenden Mittel. Von einem Purpur, welcher eine starke Beimischung von Blau zeigt, darf vorausgesetzt werden, dass er neben molecularem Golde noch dichroitisches enthält. Wie Vf. früher angeführt hat, dass moleculares Gold auf trocknem Wege am besten möglichst rein erhalten werden könne, so kann er hier bemerken, dass die dasselbe liefernde Mischung von Goldchlorid mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron nach dem schwachen Glühen die rothe Restfarbe des molecularen Goldes zeigt, also eine Art auf trocknem Wege dargestellter Goldpurpur ist. Uebrigens führt schon Berzelius (l. c.) an, dass er mit schwefelsaurem Kali, ebenso mit Kieselerde durch sorgfältiges Vermischen mit Goldoxyd und Glühen des Gemisches eine dem erhitzten Goldpurpur ähnliche Farbe erhalten habe. Gerade die zuletzt angeführten Thatsachen sprechen aber, wenn es noch eines weiteren Beweises bedürfte, am schlagendsten dafür, dass die rothe bez. Purpurfarbe durch die Gegenwart eines weissstrahlenden Mittels hervorgerufen und bedingt ist.

Das Goldrubinglas. Die Erklärung der Farbe des Goldpurpurs nach der Restfarbentheorie setzte nur die Feststellung der Molecularfarbe des Goldes voraus. Nach derselben Theorie erklärt sich nun die Farbe des Rubinglases, wenn nachgewiesen oder durch genügende wissenschaftliche Gründe wahrscheinlich gemacht werden kann, dass im Rubinglase sich moleculares Gold sehr gleichmässig vertheilt, quasi suspendirt, befindet. Vf. hat schon oben darauf hingewiesen, dass und warum der in einer Flüssigkeit suspendirte Goldpurpur eine reinere Farbe zeigt, als der in Form eines Niederschlages abgeschiedene. Er kann dem hinzufügen, dass das moleculare Gold, wenn es, in

* Vergl. übrigens, was Vf. oben über das Verhalten der schwefligen Säure gegen sehr verdünnte Goldlösung angeführt hat.

Wasser suspendirt, im durchgehenden Lichte betrachtet wird, eine ebenso schöne Farbe besitzt. Denkt man sich nun das Wasser durch ein durchsichtiges Glas ersetzt, so bleibt die Wirkung im durchgehenden Lichte dieselbe und man hat das Rubinglas.

Beim Schmelzen des Rubinglases sind die Umstände einer molecularen und höchst gleichmässigen Vertheilung des Goldes, wie sie das Glas zeigt, nicht günstig. Sie wird jedoch recht wohl begreiflich, wenn man annimmt, dass das Gold in der schmelzenden mehr als in der erkalteten Glasmasse löslich ist. Erstarrt nun diese Lösung plötzlich, so hat das Gold nicht Zeit, sich abzuscheiden, es bleibt gelöst, wie der Kohlenstoff im Eisen unter gleichen Umständen; erfolgt die Abkühlung sehr langsam, so wird die Form, unter welcher das Gold sich abscheidet, je nach der aufgelösten Menge, Verschiedenheiten zeigen müssen, insbesondere ist nach dem früher Angeführten vorauszusetzen, dass bei grösserem Goldgehalte ein Theil des Goldes als dichroitisches sich abscheiden werde, wie ein Theil des Kohlenstoffes in graphitischer Form sich unter gleichen Umständen aus dem Eisen abscheidet. Dadurch entsteht eine Mischfarbe von Rothgelb mit Blau im reflectirten Lichte, also braun, das Glas ist „leberig", während es im durchgehenden Lichte blau erscheint. Dass dieselbe Erscheinung auch bei unvollständiger Lösung des in der Glasmasse vertheilten Goldes erfolgen kann, liegt auf der Hand. Ist dagegen die Menge des gelösten Goldes nicht so gross, dass es während der Abkühlung in grösseren dichroitischen Partikeln sich ausscheiden kann, aber doch zu gross, um vollständig gelöst zu bleiben, dann wird es sich im molecularen Zustande abscheiden und eine Rothfärbung des Glases während der Abkühlung veranlassen.

Die plötzlich erstarrte Lösung des Goldes ist, wenn gar kein Gold während der Erstarrung zur Abscheidung gelangte, farblos, und die Farblosigkeit derselben liesse sich, wenn man es in der That nur mit metallischem Golde zu thun hat, was nach Vf's. Ueberzeugung nicht zweifelhaft sein kann, durch die Annahme erklären, dass die Oberflächenfarbe und die Durchgangsfarbe der Goldtheilchen zu einander complementär sind und folglich in der Lösung, in der sie nicht einzeln zur Geltung kommen können, sich zu Weiss vereinigen*. Wird ein solches farbloses Goldglas wieder erhitzt, so bleibt es, wie sich von selbst versteht, unverändert, sofern es nur so viel Gold enthält, als unter allen Umständen darin gelöst bleiben kann, wie dies für den Kohlenstoff beim Schmiedeeisen der Fall ist. Ist mehr Gold vorhanden, so reicht die Anlauftemperatur hin, die Moleküle in eine solche Bewegung zu versetzen, dass eine Ausscheidung des Goldes im molecularen Zustande erfolgt, wie es für den Kohlenstoff beim Adouciren des Stahles geschieht.

Alles Vorstehende wird durch eine vortreffliche Arbeit über das Goldrubinglas von W. Müller (C.-Bl. 1871. 743), welche derselbe im chemischen Laboratorium von Knapp ausgeführt hat, bestätigt. Auch spricht Knapp selbst in einer Anmerkung zu dieser Arbeit die Ansicht aus, dass das Gold in dem schmelzenden Glase einfach gelöst sei und unterstützt seine Ansicht mit wissenschaftlichen Gründen und Analogien. Eine unbefangene Beurtheilung der Erscheinungen, wie sie namentlich durch Müller's Arbeit möglich gemacht wird, muss aber auch ohne Weiteres zu der Ueberzeugung führen, dass das metallische Gold insbesondere in einem bleihaltigen Glase löslich und dadurch eben sowohl als durch wissenschaftliche Gründe das Vorhandensein von molecularem Golde im Rubinglase erwiesen ist.

In der citirten Anmerkung äussert sich Knapp weiter noch, es könne über die Constitution des Goldglases nicht endgültig abgeschlossen werden ohne gründliches Studium des mit Kupfer gefärbten Rubinglases.

Es gereicht dem Vf. zu grosser Genugthuung und befestigt in ihm das Vertrauen zu der Richtigkeit seiner Ansichten, dass diese Frage durch das, was er im Vorstehenden über die Farben des Goldes gesagt hat, sich von selbst erledigt. Er braucht nur darauf hinzuweisen, dass die Molecularfarbe des Kupfers der des Goldes sehr ähnlich, nämlich dunkelbraun ist. Ist nun das metallische Kupfer im schmelzenden Glase löslich, was Knapp selbst l. c. als erwiesen annimmt, dann versteht sich alles Uebrige von selbst. (Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 6. 172; vom Verf. mitgetheilt.

* Ueber bisweilen beobachtete gelbe, blaugrüne und blaue Färbung eines solchen Glases versucht Vf. nicht eine Erklärung zu geben, da bis jetzt noch nicht festgestellt ist, dass nicht in solchen Fällen andere färbende Stoffe ausser dem Golde vorhanden waren.

Kleine Mittheilungen.

Uebersättigte Lösungen, von W. Stammer. Um dieselben zu zeigen, wandte Vf. das von Regnault in seinem grösseren Lehrbuche (im 4. Bde.) für Glaubersalz angegebene Verfahren an. Dabei ist es ihm mehrfach vorgekommen, dass sich nach dem Zuschmelzen der Glasröhre Krystalle in dem unteren Ende der Röhre absetzten, während die darüber stehende Flüssigkeit selbst beim Schütteln sich nicht veränderte. Beim Abbrechen der Spitze dagegen erstarrte die ganze Masse krystallinisch, während die früheren Krystalle durch geringere Durchsichtigkeit kenntlich blieben. Diese Erscheinung stimmt nicht mit der Erstarrung übersättigter Lösungen durch Einwerfen von Krystallen.

Reduction durch Wasserstoff, von W. Stammer. Bei Wiederholung des (C.-Bl. 1872. S. 371) angegebenen Versuches von Renault hatte Vf. einmal die Reduction von $AgNO_3$ erhalten, ein anderes Mal gelang sie nicht trotz mancherlei Vorsichtsmaassregeln. Eine Untersuchung des Wasserstoffes im letzteren Falle zeigte diesen ganz arsenfrei. Sollte demnach die Reduction durch H, überall, wo sie sich unter diesem Verhältnisse zeigt, nicht etwa von H_3As herrühren? Beim Einlegen eines Stückchens Phosphor in die Gasleitungsröhre trat sofort Reduction ein.

Technische Notizen.

Französische Patente. Serve, *Zusammensetzung feuerfester Producte.* — Bock, *Ueberzug zur Erhaltung der Oberflächen von Holz, Stein oder Metall* auf der Erde oder dem Meere. Paraffin in flüssigem Theeröle gelöst. — Claisse und Delmotte, *Phenolseife.* — Jacques, *Entfärbung des Blutalbumins* zur Ersetzung des Eiweisses bei dem Bedrucken der Stoffe und der Fabrication photographischer Papiere. Das Patent beschreibt zuerst eine Modification des Apparates, den man gewöhnlich zur Scheidung des Serums von dem coagulirten Blute anwendet; mittels des neuen Apparates vermehrt man die Menge Serum und erhält ein reines Product. Um das Serum zu reinigen u. zu entfärben, versetzt man dasselbe mit einem gewissen Quantum Wasser und mit 2 p. c. einer beliebigen Essenz (zur Verhinderung einer zu raschen Fäulniss) und überlässt dasselbe im Sommer während 24 Stunden, im Winter während 48 Stunden sich selbst. Es setzt dabei fremde Stoffe ab, welche man durch Abgiessen trennt; wenn nöthig, wiederholt man die Operation ein zweites Mal. Das so geklärte Serum wird mit Hülfe eines Polarisators unter der Form eines sehr feinen Regens gegen die Wände einer dem Lichte ausgesetzten Glocke gespritzt, wodurch es sich unter dem Einflusse des Lichtes und des Sauerstoffes entfärbt. Man hat alsdann nur einzudampfen, um weisses Albumin zu erhalten. — Haunet, *Ersatzmittel für Flaschensiegellack.* 400 Grm. Gyps, 600 weisser englischer Cäment, 300 Kreide u. 200 Grm. Dextrin werden mit Farbstoff (Ocher etc.) gemengt und 5 Liter Alkoholfirniss darunter gerührt. — De Jaunel de Vauréal, *Entsilbern von Werkblei durch Zink.* Die Erfindung besteht in einer genauen Innehaltung der Temperatur, bei der die Legirung von Silber, Blei und Zink sich am vollständigsten bildet und am leichtesten abscheidet. Durch drei aufeinander folgende Krystallisationen erzielt man die vollständige Trennung des Silbers. Das Patent beschreibt die dazu angewendeten Vorrichtungen. Zur Erhaltung der nöthigen Temperatur und um von Unerfahrenheit der Arbeiter möglichst unabhängig zu sein, bedient man sich eines mit einer elektrischen Schelleneinrichtung versehenen Luftthermometers. Die silberhaltige Legirung wird zuletzt mit Chlorblei zusammengeschmolzen und dadurch das Zink in Chlorzink übergeführt, während Blei gebildet wird, welches das Silber aufnimmt und auf gewöhnliche Weise abgeschieden wird. — Daurces, *Agglomeration mineralischer Brennstoffe, insbesondere von Braunkohlen.* — Stéculorum, *Anwendung heisser Luft beim Eindampfen von Flüssigkeiten.* Der heisse Luftstrom wird einfach mit Hülfe eines Schornsteines erzeugt und über die einzudampfende Flüssigkeit geleitet. Der Abdampfraum muss sich daher in einer gewissen Höhe über der Erde befinden. — Escach, *Schwefelfreie und nicht explodirbare Zündhölzer*, welche sich auf einer beliebigen Oberfläche anzünden lassen. Die Hölzer werden mit der heissen Lösung eines Fettkörpers injicirt. Der Kopf besteht aus einem Gemenge von 7 Thln. Phosphor, 7 Thln. Gummi, 40 Thln. Bleinitrat, 5 Thln. Glaspulver u. 10 Thln. Wasser. Die Zündhölzer sind nicht hygroskopisch. (Ber. Chem. Ges. 5. 986.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 3 Ngr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 7. Chemisches Central-Blatt. 12. Februar 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Graeger, Eine *Dampfkessel-Explosion en miniature.* Vf. erhitzte in einem Kochfläschchen, welches auf einem Drahtnetze stand, über der Weingeistlampe eine wässrige Flüssigkeit, die aber 5 p. c. Zucker und ebenso viel Gummi enthielt. Zuvor war von dieser Flüssigkeit Weingeist abdestillirt und nach dem vollständigen Erkalten in das Fläschchen gefüllt worden. Es dauerte, ehe die Flüssigkeit über der Lampe ins Kochen kam, wie es schien, ungewöhnlich lange, und Vf. war eben im Begriffe, nach dem Fläschchen zu greifen, als dasselbe mit einem pistolenschussähnlichen Knalle vor seinen Augen verschwand, und zwar nicht in verticaler, sondern in horizontaler Richtung, dabei zwei grosse Bechergläser zertrümmerte und deren Splitter, zum Theil durch Rückprall, durch das ganze, ziemlich grosse Zimmer zerstreute. Natürlich glaubte er, dass bei der Explosion auch das Kochfläschchen zertrümmert worden sei; dem war jedoch nicht so, vielmehr fand es sich, bis auf eine ganz kleine Stelle im Ausgussrande, völlig unversehrt; wo sein Inhalt, etwa 50 C.-C. geblieben, war unerfindlich. Offenbar hatte die Flüssigkeit eine weit über ihre Siedehitze hinausgehende Temperatur angenommen, und vielleicht war eine sehr geringe Erschütterung hinreichend gewesen oder hatte die Veranlassung gegeben, sie momentan in Dampf zu verwandeln. Es wird ausdrücklich bemerkt, dass die Flüssigkeit vollkommen klar war und auch nicht die Spur eines Absatzes zeigte. Aus den Versuchen Anderer ist es bekannt, dass luftfreie Flüssigkeiten, ehe sie zum Sieden kommen, eine weit über ihren Kochpunkt hinausgehende Temperatur annehmen können. Und so ist's auch hier der Fall gewesen; während der Destillation war alle Luft ausgetrieben worden und die Flüssigkeit hatte auch dadurch, dass sie unter Luftabschluss erkaltet war, nicht Gelegenheit gefunden, wieder Luft aufzunehmen. Bei alledem ist es sonderbar, dass Derartiges nicht schon öfter beobachtet worden ist, namentlich findet es Vf. auffallend, dass ihm nicht selbst, obgleich er seit 20—30 Jahren fast jeden Tag Flüssigkeiten über der Weingeistlampe zum Kochen gebracht hat, schon ein ähnlicher Fall begegnet ist; vielleicht ist die Gestalt oder die Beschaffenheit der Glasflaschen, ob völlig glatt oder mit kleinen Erhabenheiten, von Einfluss auf das Ausbleiben oder Eintreten einer solchen Erscheinung. Man kann aber auch eine heilsame Lehre hieraus ziehen: man soll Flüssigkeiten, von denen anzunehmen ist, dass sie luftfrei sind, nicht zum Kochen erhitzen wollen, bevor man sie nicht anhaltend mit Luft geschüttelt hat. (Pol. Notizbl. **28**. 2.)

3. Anorganische Chemie.

L. Kämmerer, Ueber *molybdänsaures Ammoniak.* Eine ammoniakalische Molybdänsäure-Lösung, wie solche bei der Bestimmung der Phosphorsäure, resp. beim Abfiltriren der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia von der molybdänhaltigen Mutterlauge resultirte, wurde in grösserer Quantität, zum Zwecke gelegentlicher Aufarbeitung auf Molybdän, in

einem mit Filtrirpapier bedeckten Steinguttopfe von 12—15 Liter Inhalt bei Seite gestellt. Nach 6—7 monatlichem Stehen reagirte die Flüssigkeit sauer und am Boden des Topfes hatte sich eine zusammengewachsene Kruste gebildet, welche mit vielen kleinen Warzen von der Grösse der Gerstenkörner bedeckt war. Dieselben waren vom Centrum aus strahlenförmig gebildet, von weisser Farbe und zeigten auf frischem Bruche Seideglanz. Die Analyse dieses Körpers ergab 86,211 Molybdänsäure, 10,376 Ammoniak und 3,357 Wasser, woraus sich die Formel $NH_4O,3MoO_3 + HO$ berechnet. Die Molybdänsäure wurde einerseits auf die Weise bestimmt, dass man eine Quantität des Salzes im Porcellantiegel während des Glühens mit Wasserstoff reducirte, bis das Gewicht constant blieb, und dann als MoO_2 wog. Andererseits wurde das Salz unter Luftzutritt schwach geglüht, dann mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, nochmals schwach geglüht und die so erhaltene MoO_3 gewogen. Das Ammoniak bestimmte man durch Vermischen mit Natronkalk und etwas Zucker, Verbrennen und Auffangen der Gase in Salzsäure und Darstellung von Chlorammonium-Platinchlorid. Eine Bestimmung des gesammten Verlustes beim Glühen (schwachen) gab nach Abzug des Ammoniaks das Wasser auf indirecte Weise. Das Salz, fein gerieben, löst sich in Wasser, besonders leicht in heissem. Beim Concentriren dieser Lösung konnte Vf. keine Krystalle erhalten, es schied sich ein weisses amorphes Pulver ab. Nach etwa 24 stündigem Stehen an der Luft löst sich das Salzpulver nicht mehr vollständig in Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer. In Ammoniakflüssigkeit ist das Salz leicht löslich. Beim Erhitzen entwickelt es Ammoniak und Molybdänsäure bleibt zurück. Dieses Salz ist nicht neu. Berlin erhielt ein solches von gleicher Zusammensetzung (nur der Wassergehalt wurde nicht bestimmt) aus einem von ihm dargestellten Doppelsalze $NH_4O,2MoO_3 + NH_4O,3MoO_3 + 3HO$. Des Vf's. Beobachtung kann demnach als Ergänzung von Berlin's Beobachtung gelten, da das Salz auf andere Weise entstanden ist und dessen Wassergehalt ermittelt wurde. — Auf ähnliche Weise, wie obiges dreifach molybdänsaures Ammoniak erhalten wurde, bekam Vf. aus einer ammoniakalischen und Schwefelammonium haltigen Molybdänlösung (welche schön rothbraun war) nach mehreren Monaten, unter gleichzeitigem Sauerwerden der Flüssigkeit, ein rothbraunes Pulver, welches aus Molybdänsäure, Ammoniak und Schwefelmolybdän (?) besteht. Doch hat er für diese Verbindung noch keine rationelle Formel aufstellen können. Dieselbe wird gegenwärtig auf ihre Constitution untersucht. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 358.)

4. Organische Chemie.

Is. Pierre und **Ed. Puchot**, Einige Beobachtungen in Bezug auf die Beziehungen der *Siedepunkte homologer Verbindungen*. Die Vff. theilen folgende Siedepunktsbeobachtungen, welche sich auf reine Substanzen beziehen, mit: (siehe Tabelle auf S. 99).
Diese Resultate zeigen nun allerdings sehr grosse Abweichungen in der Siedepunktszunahme homologer Verbindungen. Die grösste und kleinste Differenz differiren in der ersten Reihe um 120 p. c., in der zweiten Reihe um 60 p. c., in der dritten um mehr als 40 p. c., in der vierten um 91 p. c., in der fünften um mehr als 120 p. c., in der sechsten um 134 p. c., in der siebenten um 52 p. c., in der achten um 31 p. c., in der neunten um 90 p. c. und in der zehnten um 60 p. c. Sämmtliche Differenzen variiren unter einander zwischen 10 und 35,5°, d. h. sie weichen im Maximum um 255 p. c. ab. Auch die Mittelzahlen zeigen immer noch beträchtliche Abweichungen (bis zu 83 p. c. zwischen der ersten und zweiten Reihe). Das allgemeine Mittel sämmtlicher Reihen beträgt 21,5°, doch darf man durchaus nicht aus so abweichenden Zahlen ein Mittel ziehen. Hiernach ist von einer Gesetzmässigkeit in der Abweichung der Siedepunkte der untersuchten homologen Verbindungen überhaupt nicht die Rede. Die Vff. beschränken sich deshalb darauf, auf einige besonders auffallende Verhältnisse hinzuweisen. Zwischen der Propylreihe und der Butylreihe ist die Differenz der Siedetemperaturen immer geringer als zwischen zwei anderen homologen Reihen. Im Mittel übersteigt die Differenz für jene nicht 15,4° und sinkt bis 10° herab, während das Mittel aller übrigen Differenzen gleich 24,5° ist und einige Differenzen sogar bis 34 u. 35,5° aufsteigen. Ordnet man die homologen Reihen nicht nach dem Säure-, sondern nach dem Alkoholradical, so hat man

	Sdp.	Diff.		Sdp.	Diff.
Essigs.-Aethyläther	73°	27	Essigs.-Propyläther	103°	22
Propions. „	100	13	Propions. „	125	10
Butters. „	113	22,5	Butters. „	135	22
Valerians. „	135,5		Valerians. „	157	

1. Reihe	Sdp.	Diff.	2. Reihe	Sdp.	Diff.	3. Reihe	Sdp.	Diff.	4. Reihe	Sdp.	Diff.
Methylalkohol	63°	15,3	Aethylchlorür	11°	35,5	Methylbromür	13°	27,5	Methyljodür	48,8°	26,2
Aethyl „	78,3	19,7	Propyl „	46,5	22,5	Aethyl „	40,7	31,3	Aethyl „	70,0	34,5
Propyl „	98	10	Butyl „	69	32,8	Propyl „	72	18,5	Propyl „	104,5	18
Butyl „	108	22	Amyl „	101,8		Butyl „	90,5		Butyl „	122,5	
Amyl „	130										
Mittel		16,55	Mittel		30,3	Mittel		25,8	Mittel		26,2

5. Reihe	Sdp.	Diff.	6. Reihe	Sdp.	Diff.	7. Reihe	Sdp.	Diff.	8. Reihe	Sdp.	Diff.
Essigs. Methyläther	59°	14	Propions. Aethyläther	100°	25	Butters. Methyläther	93°	20	Valerians. Aethyläther	135,5°	21,5
„ Aethyl „	73	30	„ Propyl „	125	10,7	„ Aethyl „	113	22	„ Propyl „	157	16,4
„ Propyl „	103	13,5	„ Butyl „	135,7		„ Propyl „	135	14,5	„ Butyl „	173,4	16,6
„ Butyl „	116,5					„ Butyl „	149,5	20,8	„ Amyl „	190	
						„ Amyl „	170,3				
Mittel		19,2	Mittel		17,85	Mittel		19,2	Mittel		18,2

9. Reihe	Sdp.	Diff.	10. Reihe	Sdp.	Diff.
Aethylaldehyd	22°	24	Propionsäure	141,5°	14
Propyl „	46	16	Buttersäure	155,5	22,5
Butyl „	62	30,5	Valeriansäure	178	
Amyl „	92,5				
Mittel		25,5	Mittel		18,25

Das Mittel der Differenzen bei der Aethylreihe beträgt 20,8° mit einer Abweichung von 108 p. c. zwischen der kleinsten und grössten; das Mittel in der Propylreihe beträgt 18° mit einer Abweichung von 120 p. c. (C. r. **75**. 1439.)

P. Schützenberger, Ueber eine *neue Verbindung von Brom und Aether (Bromäther)*. Eine solche Verbindung entsteht durch einfache Addition von Brom und Aether, ohne Elimination von Bromwasserstoff. Wenn man zu einer Lösung von Brom in Chlorkohlenstoff eine Lösung von reinem trocknen Aethyläther hinzufügt, so erhitzt sich das Anfangs rothe und durchscheinende Gemisch, wird trübe und scheidet ein schweres granatrothes, durchsichtiges Oel ab, welches zum grösseren Theile aus Bromäther besteht. Obwohl noch 10 bis 12 p. c. Chlorkohlenstoff darin enthalten sind, so glaubt Vf. doch aus seinen Bestimmungen, deren Angabe er unterlässt, schliessen zu dürfen, dass die Formel der neuen Verbindung $(C_2H_5)_2O.Br_2$ ist. Ein glattes Resultat erhält man, wenn man unter Abkühlung vorsichtig zu einem Theile wasserfreiem Aether Brom hinzufliessen lässt. Das rothe flüssige Gemisch erhitzt sich nach einigen Minuten gelinde und scheidet ebenfalls eine granatrothe ölige Flüssigkeit ab, welche von einer fast farblosen Aetherschicht überlagert ist. Die Analyse dieses Oeles führte zu der Formel $(C_2H_5)O.Br_2$. Da anzunehmen war, dass das letztgenannte Oel eine gewisse Menge Aether beigemischt enthält, so kühlte Vf. das Gemenge durch eine Kältemischung von Kochsalz und Eis stark ab. Bei einer Temperatur unter 0° entstanden schöne rothe Krystalle, welche in ihrem Aussehen Aehnlichkeit mit Bromsäure besassen. Nach dem Abpressen der Flüssigkeit blieben die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmolzen ungefähr bei 22° und krystallisirten beim Abkühlen. Zahlreiche Analysen führten genau zu der Formel $(C_4H_{10}O.Br_3)_2$. Der so erhaltene Bromäther ist an feuchter Luft sehr zerfliesslich, die geringste Beimengung einer Spur von überschüssigem Aether erniedrigt den Schmelzpunkt bedeutend und macht die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Beim gewöhnlichen Luftdrucke entweicht kein Brom; die Verbindung besitzt einen stark reizenden Geruch, allein in weit geringerem Maasse als das Brom selbst. In Wasser löst sie sich unter Zersetzung in Brom und Aether. Diese wässrige Lösung stösst Bromdämpfe aus. Der feste Bromäther giebt mit Kali Bromkalium, broms. Kali und Aether, er zersetzt sich freiwillig unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und schmilzt dabei. Bei 70—80° entweicht viel Bromwasserstoff: im geschlossenen Gefässe auf 100° erhitzt, entfärbt sich der Körper fast vollständig und sondert sich in zwei Schichten: in die obere, ungefähr $^1/_{20}$ der unteren betragend; diese ist Wasser, gesättigt mit Bromwasserstoff; die schwerere Schicht giebt bei der fractionirten Destillation ungefähr $^2/_3$ ihres Gewichtes Bromäthyl, bei 40° siedend. Hiernach steigt das Thermometer rasch bis auf 160°, und innerhalb dieser beiden Grenzen destillirt nur Wenig über. Der Rückstand, $^1/_3$ der ganzen Menge betragend, enthält viel Bromal, welches man durch Schütteln mit viel Wasser beseitigen kann. Der in Wasser unlösliche Theil ist ein farbloses, durchdringend riechendes, bei 175° siedendes Oel, dessen Analyse die Formel $C_4H_5Br_3O_2$ ergab. Dieser Körper, den Vf. noch genauer untersuchen will, scheint eine Verbindung von Einfach- und Zweifach-Bromaldehyd oder Aldehyd u. Bromal zu sein. Das Bromal und die Krystalle von Bromalhydrat, die bei dieser Reaction erhalten wurden, ergaben bei der Analyse etwas weniger Brom und etwas mehr Kohlenstoff, als den Formeln C_2HBr_3O und $C_2HBr_3O.2H_2O$ entspricht. — Diese Versuche ergeben, dass Aether sich durch einfache Addition mit Brom zu $(C_4H_{10}O.Br_3)_2$ verbindet und der Körper wenig beständig ist und das Brom an Pottasche oder auch an Zink abgiebt, sich bei 100° zu Bromwasserstoffsäure, Wasser, Bromäthyl, Bromal und eine neue Verbindung von der Formel $C_4H_5Br_3O_2$ zersetzt. Die folgenden Gleichungen würden diese Zersetzung darstellen:

$$1.\quad 2(C_4H_{10}O.Br_3) = BrH + H_2O + \underbrace{3(C_2H_5Br)}_{\text{Bromäthyl}} + \underbrace{C_2H_2Br_2O}_{\text{Dibromaldehyd}}$$

$$2.\quad \underbrace{3(C_2H_2Br_2O)}_{\text{Dibromaldehyd}} = \underbrace{C_2HBr_3O}_{\text{Bromal}} + \underbrace{C_4H_5Br_3O_2}_{\text{Tribromdialdehyd}}$$

(C. r. **75**. 1511.)

C. Barfoed, Ueber *Dextrin*. Vf. theilt eine Reihe von Versuchen mit, welche namentlich zum Zweck hatten, festzustellen, ob Dextrin für sich allein in Berührung mit Wasser und Hefe die weingeistige Gährung erleiden kann. Diese Versuche ergeben:

1. Dass die Reinheit des Dextrins in Bezug auf Traubenzucker durch essigs. Kupferoxyd geprüft werden kann;

2. Dass eine Auflösung von reinem Dextrin unter Einwirkung von Hefe allein in die weingeistige Gährung übergehen kann. Die Gährung schreitet langsam vorwärts, viel langsamer als bei Zucker. Sie ist bei einer niederen Lufttemperatur langsamer als bei einer höheren, kann aber übrigens sehr lange dauern.

3. Das bei der Gährung entwickelte Gas besteht nur aus Kohlensäure. Andere Gährungsproducte als Kohlensäure und Weingeist treten nicht in kenntlicher Menge auf.

4. Eine Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker lässt sich in der gährenden

Mischung nicht nachweisen. Die Bestandtheile des Dextrins und des Wassers müssen sich darum gleichzeitig umsetzen. — Dem fügt Vf. schliesslich hinzu, dass das essigs. Kupferoxyd sich mit Vortheil zur Nachweisung des Traubenzuckers, nicht nur neben Rohrzucker, was, wie bekannt, auf viele andere Weisen geschehen kann, sondern auch neben Milchzucker anwenden lässt. Diese beiden Zuckerarten verhalten sich nämlich sowohl gegen das neutrale wie gegen das mit etwas freier Säure versetzte Salz wie Dextrin. Die Milchzuckerlösung darf jedoch nicht sehr stark sein, denn in solchem Falle kann sie die saure Lösung durch Kochen und Stehen reduciren. Dass Gummi keine Reduction hervorbringt, braucht hier kaum bemerkt zu werden. Bei Untersuchungen solcher Mischungen gewährt das genannte Reagens darum vorzüglichen Dienst. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 334.)

C. Graebe weist die von Ostermayer u. Fittig (C.-Bl. 1873. 23) gegen Glaser u. mittelbar auch gegen ihn selbst erhobenen Anklagen zurück, dass ihm und Glaser die Existenz des C.-Bl. 1872. 787 beschriebenen Kohlenwasserstoffes $\Theta_{14}H_{10}$ durch den Vortrag Fittig's auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig bereits bekannt gewesen sei. F. habe dort nur von einem Kohlenwasserstoffe gesprochen, der bedeutend höher als Anthracen siede und die Formel $\Theta_{18}H_{12}$ habe. Deshalb konnte Vf. ebenso wenig wie Glaser auf die Vermuthung kommen, dass der Kohlenwasserstoff Fittig's, für welchen Ostermayer u. Fittig allerdings später (a. a. O.) ebenfalls die Formel $\Theta_{14}H_{10}$ aufgestellt haben, identisch sei. Gr. fügt hinzu, dass er nachträglich nun auch versucht hat, sein Chinon unter denselben Umständen, wie die genannten Chemiker, zu oxydiren u. eine Säure von ähnlichen physikalischen Eigenschaften erhalten habe. Er zweifelt daher nicht an der Identität der Chinone. (Ber. Ch. Ges. **5.** 968.)

C. Glaser giebt nähere auf die Geschichte dieses *Kohlenwasserstoffes* bezügliche Mittheilungen. (Ber. Chem. Ges. **5.** 982.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Ludwig, Ueber das Verhältniss der Bestandtheile der *Aschen von verschiedenen Theilen des Kaffeebaumes* (Brasiliens) zu denen der Kaffeebohnen. Vf. hat in Gemeinschaft mit seinen Assistenten Busse, Weinhold, sowie den Institutsmitgliedern A. Gehrke und G. Lorenz Aschenanalysen über verschiedene Theile des Kaffeebaumes ausgeführt. Die Aschen waren ihm von Peckoldt in Cantagallo (Brasilien) übersandt worden, um dieselben quantitativ zu untersuchen. Der Genannte beabsichtigte die Analysen in einem grösseren Werke über brasilianische Heil- u. Nutzpflanzen zu verwerthen. Da indess seit 5 Jahren über die Sache nichts wieder verlautet ist, so sieht sich Ludwig veranlasst, die in den Jahren 1864—1867 ausgeführte Analysen zu veröffentlichen. I. Asche der Wurzel eines fruchttragenden jungen Kaffeebaumes. II. Asche der Wurzel eines alten Kaffeebaumes. III. Asche der Kaffeeblätter. IV. Asche vom Fruchtfleische (der Pulpa) der Kaffeefrüchte. V. Asche der Pergamenthaut der Kaffeebohnen. VI. Asche des auf Gneisboden cultivirten Kaffees (Bohnenasche). VII. Asche von Kaffeebohnen von auf Kalkboden gewachsenen Bäumen (s. die Tabelle auf S. 102) Arch. Pharm. [3] **1.** 482.)

Heubel, *Nicotingehalt des Tabakrauches.* Vf. leitete den Rauch von Cigarren durch Wasser und Alkohol und fand, dass die bisherigen Versuche, denen zufolge der Tabaksrauch kein Nicotin enthalten soll, nicht exact gewesen sind. Es gelang nämlich, mit den aus dem Tabaksrauche gewonnenen Säften ganz deutlich Nicotinwirkungen zu erhalten und auch chemisch Nicotin in ihnen nachzuweisen, und zwar kommt dasselbe als Salz vor, als welches es in der Wärme widerstandsfähiger ist. Ein Theil der Wirkungen des Rauchens ist also sicher der Aufnahme von Nicotin zuzuschreiben; vielleicht wirken aber noch andere Substanzen neben diesem Gifte. (C.-Bl. f. d. med. Wissensch. 1872. Nr. 41.)

Ed. Mathieu und **D. Urbain,** Ueber *den Einfluss der Gase beim Coaguliren der Milch und bei der Muskelstarre.* (C. r. **75.** 1482.)

W. Heintz, Ueber die Ursache der *Coagulation des Milchcaseïns* durch Lab und über die sogen. *amphotere Reaction.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 374.)

Carl Aeby, Ueber die näheren Bestandtheile des *Knochenphosphats.* 2. Mittheilung. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 169.)

E. v. Meyer, Ueber die Beschaffenheit des *im Inselbade bei Paderborn zur Inhalation gebrauchten Gases.* Vf. hat von den der Ottilienquelle des Inselbades bei Paderborn entströmten Gasen einige Analysen veröffentlicht, welche den Beweis liefern, dass Veränderungen derselben im Laufe der Jahre stattgehabt haben, welche die medicinische Wirkung der Inhalation dieser Gase gänzlich in Frage stellen. Die Gase waren von Feddersen an Ort und Stelle in Röhren gesammelt und eingeschmolzen worden. 1. Aus der Quelle entwickeltes, in einem grossen Gasometer aufgefangenes Gas vom 11. August 1872 bestand in 100 Theilen aus 2,34 CO_2, 19,20—19,22 O und 78,46—78,44 N. 2. Gas aus derselben Quelle in dem grossen Gasometer der Inhalationsanstalt aufgefangen vom 31. August 1872 5¼ Uhr Nachm.: 2,54 CO_2, 18,95—18,90 O und 78,51—78,56 N. 3. Dasselbe Gas am 1. Sept. 1872 8¾ Morgens aufgefangen: 2,85 CO_2, 18,98 O, 78,17 N. Ausserdem wurde bei diesem Gase die Abwesenheit eines brennbaren Bestandtheiles durch Verpuffung mit Knallgas constatirt. Eine frühere Untersuchung der der Ottilienquelle entströmenden Gase von Carius aus dem

Tabelle über die Zusammensetzung verschiedener Theile des brasilianischen Kaffebaumes.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
KO	16,241	3,993	14,949	15,560	15,870	14,131	44,026 p. c. §
NaO	2,176	6,660	1,126	Spuren	5,096	5,845	5,851 „
CaO	27,042	38,045	20,821	16,828	21,920	8,645	4,889 „
MgO	4,155	5,390	7,960	5,629	4,616	8,144	8,007 „
Fe_2O_3	3,390	5,032	3,577	11,380	7,717	16,539	1,962 „
Mn_3O_4	0,441	Spuren	0,400	Spuren	—	Spuren	Spuren
Al_2O_3	7,849	1,585	9,107	Spuren	4,189	2,781	Spuren
SiO_2	6,159	1,258	9,600	15,162	9,252	1,654 †††	0,370 „
CO_2	27,546	25,162	21,026	20,128	13,284	8,338	21,242 „
PO_5	1,570 *	11,300	6,228	9,987	16,702	18,645	10,540 „
SO_3	2,258	1,382	3,993	3,939	1,954	15,278	1,640 „
Cl	1,049 **	0,249 ***	1,564 †	1,339	Spuren	Spuren	0,981 „ §§
J	—	—	—	0,882 ††	—	—	—
	99,876	100,056	100,351	100,834	100,000	100,000	99,628

* Eine abermalige PO_5-Bestimmung ergab 3,000 p. c. PO_5. ** Entsprechend NaCl = 1,728 p. c. *** Entsprechend KCl = 0,522 p. c.
† Entsprechend KCl = 0,579 p. c. und NaCl = 2,125 p. c. †† Entsprechend KCl = 2,810 p. c. und KJ = 1,153 p. c. ††† Die Asche enthielt 5,820 p. c. Glimmerplättchen u. Quarzkörnchen, welche hier weggelassen sind; die übrigbleibende Asche ist dann auf 100 berechnet; die obigen 1,654 p. c. SiO_2 lösten sich in heissem wässrigen kohlens. Natron.

§ Dazu noch die aus den unten notirten 2,059 p. c. KCl berechneten 1,299 p. c. KO, giebt im Ganzen 45,325 p. c. KO. §§ Entsprechend 2,059 p. c. KCl.

Jahre 1865 ergab 2,90 CO_2, 6,74 O und 90,36 N. Endlich liegen noch Analysen von Witting aus dem Jahre 1844 vor, nach denen das Gas aus 3 p. c. CO_2 und 97 N bestehen soll, also damals keine Spur Sauerstoff enthalten haben würde. Beruhen in der That die vom Badearzte in Lippspringe und Inselbad, Dr. Hörling, in früheren Jahren bei chronischen Brust- und Nervenkrankheiten beobachteten und ausführlich mitgetheilten („Ueber die Wirkungen des Bades Lippspringe und des Inselbades etc.") heilkräftigen Wirkungen der mit den Quellengasen angestellten Inhalation auf dem Mangel an Sauerstoff und dem Vorherrschen des Stickstoffes in demselben, so wird die Anwendung der Gase in ihrer jetzigen Zusammensetzung völlig nutzlos sein. Carius hat bei Gelegenheit seiner obenerwähnten Analyse weitere Versuche angestellt, um den Einfluss der Quellengase auf die Luft des Inhalationsraumes zu bestimmen. Er constatirte bei jedem Versuche eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes. Die stärkste Abnahme beobachtete er, als alle Inhalationsvorrichtungen* eine halbe Stunde lang thätig waren und er sich allein in dem Zimmer befand; die Zimmerluft bestand aus 0,85 CO_2, 18,48 O, 80,67 N; ein Resultat, welches bei der damaligen Beschaffenheit der Quellengase und einem schlecht ventilirten Raume nichts Ueberraschendes hat. Dem Vf. standen ebenfalls durch Vermittelung Feddersen's mehrere zu verschiedenen Zeiten in Glasröhren eingeschmolzene Proben der Luft aus dem Inhalationszimmer zu Gebote. Die Analysen derselben ergaben: 1. Luft, 35 Minuten nach dem Lüften des Raumes entnommen am 11. Aug. 5,40 Nachm., keine CO_2, 20,96 O und 70,04 N; das Gas hatte demnach die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. 2. Am 14. Aug. 9³/₄ Morgens, 45 M. nach dem Lüften gesammelt, 0,12 CO_2, 20,89—20,70 O und 78,99—79,18 N. 3. Am 31. Aug. 5 Uhr 20 Min. Nachm., 20 Min. nach dem Lüften, keine CO_2, 21,00 O und 79,00 N. 4. Luft, 55 Min. nach dem Lüften am 31. Aug. 5 Uhr Nachm. gesammelt, keine CO_2, 21,16 O und 78,84 N. Aus diesen Analysen geht deutlich hervor, dass die Luft des Inhalationsraumes während der Inhalation nicht merklich verändert worden, sondern stets atmosphärische Luft geblieben ist. Bei der jetzigen Beschaffenheit der Quellengase konnte ein wesentlicher Einfluss derselben auf die Luft eines so grossen, mit der äusseren Atmosphäre communicirenden Raumes gar nicht erwartet werden. Weitere Untersuchungen an der Quelle selbst dürften nach den oben mitgetheilten Analysen wünschenswerth erscheinen. Es wird besondere Beachtung verdienen, in welcher Art und ob die Gase demnächst sich ändern werden, ob vielleicht wieder eine Abnahme des Sauerstoffes beobachtet werden wird. In Bezug auf die mit der Ottilienquelle ausströmenden Gase ist bemerkenswerth, dass der Kohlensäuregehalt nach den bisherigen Versuchen ziemlich constant geblieben ist (Witting fand 3 p. c., Carius 2,9, v. Meyer 2,34, 2,54 und 2,85). Aus der constatirten Zunahme des Sauerstoffgehaltes ist mit Sicherheit zu schliessen, dass es früher atmosphärische Luft gewesen ist, welche, mehr oder weniger ihres Sauerstoffes beraubt, mit der Quelle wieder austrat. Aller Wahrscheinlichkeit entbehrt somit die Annahme L. Smith's (Jahrb. 1851. 669), der von ihm in vielen Quellen Kleinasiens beobachtete reiche Stickstoffgehalt rühre von ursprünglichen Reservoiren im Erdinnern her, aus welchen das Gas durch dieselben Spalten einen Ausweg finde, durch welche die Quellen hervorbrechen. Schliesslich weist Vf. noch auf den nahen Zusammenhang der Ottilienquelle mit der Lippspringer Heilquelle hin. Eine eingehende Untersuchung der letzteren und speciell der mit ihr ausströmenden Gase, welche sich nach den bisherigen Analysen von Bischof, Brandes (1833) und Witting (1855) nur unwesentlich geändert haben, kann für den Arzt und auch für den Geologen von Interesse sein. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 360.)

7. Analytische Chemie.

R. Böttger, *Amylalkohol im Weingeiste zu erkennen.* Diese von Bouvier empfohlene, in dem Berichte über die 26. Generalversammlung des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande und Westphalen mitgetheilte Methode besteht darin, dass man zu dem in einer etwas langen Proberöhre befindlichen Weingeiste einige Stückchen Jodkalium fügt und leicht umschüttelt. Enthalte der Weingeist ¹/₂ oder 1 p. c. Fuselöl, so entstehe nach Verlauf von einigen Minuten eine deutliche hellgelbe Farbe, ja selbst noch bei ¹/₅ p. c. trete diese Reaction sichtbar ein. Nach des Vf's. Beobachtungen stellt sich diese Farbenreaction besonders schnell ein beim Erhitzen mancher Weingeist- und Branntweinsorten mit Jodkaliumkrystallfragmenten. Diese Gelbfärbung rührt indess nicht sowohl, wie sich leicht nachweisen lässt, von Fuselöl her, sondern ist lediglich die Folge einer Zersetzung des Jodkaliums durch eine in dem betreffenden Weingeiste enthaltene Säure, wahrscheinlich Essigsäure oder Valeriansäure. Amylalkohol an sich ist nicht im Stande, Jodkalium zu zer-

* Ueber die Art der Inhalation sei hier bemerkt, dass die Quellengase auf verschiedene Weise gezwungen werden, in den Inhalationssalon (ca. 7000 Cubikfuss Inhalt) zu treten; auch das Gasometer, dem die vom Vf. analysirten Gase entnommen sind, dient dazu, Gas abzugeben. Die Inhalation dauert 1 Stunde; dann wird 5 Minuten lang gründlich gelüftet.

setzen, selbst nicht in der Siedehitze, also auch nicht fähig, eine Gelbfärbung (die Folge des Freiwerdens von Jod) hervorzurufen. Ein ganz zuverlässiges Reagens auf Fuselöl hat Vf. dagegen in einer sehr verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali erkannt, welche von Amylalkohol weit leichter zersetzt, resp. ihrer Farbe beraubt wird, als von Aethylalkohol. (Pol. Notizbl. **28**. 15.)

Cl. Winkler, Ueber *technisch-chemische Gasanalyse*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 301.)

8. Technische Chemie.

P. Weiskopf, *Mattiren von Glas.* Zu feinstem Mehle geriebener Flussspath wird in einer Schale, deren Inneres mit Paraffin bestrichen ist, rasch und unter Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln mit conc. Schwefelsäure innig zu einem dünnen Teige gemischt u. dieser mittels eines Blei(metall)stiftes auf die zu mattirenden Stellen des Glases aufgetragen. Auf diese Weise kann man beliebig, bei einiger Uebung selbst feine Zeichnungen, matt auf glänzendem Glase erzeugen. Um ganze Flächen zu mattiren, werden diese ca. 0,5 Cmtr. hoch mit dem Teige bestrichen. Kleinere oder runde Gegenstände werden ganz in diesen Teig gehüllt. Sobald die Zeichnung, resp. Bestreichung theilweise fertig ist, bestreut man sie mit reinem Flussspathpulver, fährt fort, die Platte weiter zu zeichnen, bestreut wieder u. s. f., bis man fertig ist. Die Gegenstände werden sodann in einen eisernen Topf oder Kessel, dessen Boden man mit Gyps oder Schlämmkreide belegt, gethan und durch 2 Stunden gelinde erhitzt, was unter einem gut ziehenden Schornsteine geschehen muss, damit alle überschüssige Flusssäure abzieht. Das Ende der Operation erkennt man daran, dass die Decke der Platten sich vollständig in harten Gyps verwandelt hat und sich nach dem Abkühlen leicht u. vollständig loslöst. Die Platten werden sodann in verdünnter Aetzkalilauge und hierauf in Wasser einige Male mit der Bürste gewaschen, worauf die geätzten Stellen rein und intensiv matt erscheinen. Dieses Verfahren wird im Grossen zum Mattiren von Glasschmuckgegenständen angewendet und hat sich vorzüglich bewährt. Auch Aetzungen bis zur Tiefe von 2 Mmtr. sind dem Vf. durch öftere Wiederholung des Anstriches gelungen. Dass sich auch feinste Zeichnungen, in Harzgrund gravirt, auf diese Weise mattiren und ätzen lassen, ist wohl zweifellos, nur dürfen die Gegenstände selbstverständlich nicht erwärmt werden und die Operation dauert länger. (Pol. J. **206**. 468.)

A. Scheurer-Kestner, Ueber einen neuen *Apparat zur Messung des Zuges in Schornsteinen.* (Polyt. Journ. **206**. 448.)

L. Strippelmann und **Fr. Wagner**, Aphorismen über die *Horovitzer Eisenwerke.* Fortsetzung: Der Hohofenbetrieb, seine successive Entwicklung; Fortschritte innerhalb der Periode 1855—1870 und sein dermaliger Standpunkt, (B.- und Hüttenm.-Z. **32**. 23.)

Fr. Wimmer, Der *Hunt- und Douglas-Kupferprocess.* Dieser Process wird jetzt in Chili und in Nordcarolina bei der Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen in Anwendung gebracht. Er beruht wie (Pol. C.-Bl. 1870. 990 und 1107) beschrieben ist, darauf, dass Kupferoxyd sich mit Eisenchlorür und Kochsalz in Eisenoxyd und Kupferchlorür, löslich in Kochsalzlauge, umsetzt. Aus dieser Lösung wird das Kupfer durch metallisches Eisen niedergeschlagen, wo dann das entstandene Eisenchlorür wieder zur Behandlung einer frischen Portion oxydirten Kupfererzes dienen kann. Bei Schlammconsistenz wird das Erz in den Fässern umgerührt; wenn aber die Erze sich in körnigem Zustande befinden, so ist die Auslaugung in grossen Gefässen ebenso wirksam und doch einfacher. Die heissen Lösungen, welche die Kupferchloride enthalten, werden in Trögen mit Eisenabfall behandelt; oder besser, man lässt sie durch bedeckte Canäle fliessen, welche das Abfalleisen enthalten, so dass sie während ihres Abflusses sämmtliches Kupfer verlieren. Um die Bildung von basischem Chloreisen zu verhüten, leitet man mittels Dampfstrahles schweflige Säure vom Rösten durch das Bad, bevor frisches Erz zugesetzt wird. Die Vortheile dieser Methode der Extraction des Kupfers gegen andere nasse Processe liegen in der eigenthümlichen Behandlung, bei welcher kein Verbrauch von Chemikalien erforderlich ist, mit Ausnahme von etwas Kochsalz, um sonst unvermeidliche Verluste zu verhüten, und darin, dass nach Verhältniss weniger Eisen erfordert wird, als bei irgend einem anderen Processe. Damit sich möglichst wenig Kupferchlorid bildet, welches mehr Eisen erfordern würde, lässt man die heisse Kupferlösung, ohne dass Luft zutritt, durch eine Lage von 3—4 Zoll hoch aufgehäuften, gröblich zerkleinerten Kupferkörnern fliessen. Das Kupfer derselben wird von dem Kupferchlorid schnell aufgenommen und das Ganze dabei in Chlorür verwandelt. Bei einem Silbergehalte des Erzes geht Chlorsilber in Lösung, durch Kupfer- oder Jodkalium zu fällen. Bei der in Nord-Carolina stattfindenden Praxis hat sich herausgestellt, dass die rohen schwefelkieshaltigen Erze, sofern sie reich an Schwefel sind, dergestalt zerkleinert werden müssen, dass sie durch ein Sieb von 20—25 Maschen auf 1 Zoll Länge gehen. Sie werden dann in einem Reverberirofen mit drei Herden geröstet. Jeder Ofen dieser Art, mit 3 Herden von 8 mal 16 Fuss, kann in 24 Stunden $2\frac{1}{2}$ bis 3 T. solchen Erzes mit einem Brennmaterialaufwande von $\frac{1}{3}$ Klafter Holz per Tonne rösten. Die Behandlung der Erze

in Rührfässern dauert etwa 5 Stunden, und die Rückstände von einem 5 procentigen Erze enthalten etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ p. c. Kupfer. Der Verbrauch von Abfalleisen behufs des Niederschlagens beträgt im Durchschnitte weniger als 70 p. c. des Cämentkupfers, welches, aus den neutralen Lösungen niedergeschlagen, kein Eisensalz enthaltend, ungewöhnlich rein ist. Die einzige praktische Schwierigkeit, welche bei der Ausübung dieses Processes sich herausstellte, bestand in der stufenweisen Vermehrung der Masse in dem Bade, sowie durch das Einströmen des Dampfes, der, wie bereits erwähnt, saure Dämpfe einblies. Dies wird jedoch in Zukunft durch Weglassung des Dampfes vermieden werden, indem man mit Hülfe eines Gebläses einen Theil der heissen verbrauchten Gase aus den Fuchsöffnungen der Röstöfen durch das regenerirte Bad treiben will, welches so durch die sauren Dämpfe ergänzt und gleichzeitig durch Verdunstung der Masse an Umfang verringert werden wird. Eine Einrichtung zur Verwirklichung dieses Planes ist jetzt im Bau begriffen. Es mag hier noch erwähnt werden, dass ein gleicher Plan kürzlich mit Erfolg von Leckie in Syrakus versucht worden ist, um die salzigen Flüssigkeiten zu concentriren, indem der Luftstrom eines Gebläses durch eine Art von heissem Luftofen geleitet und dann, mittels eines Systemes durchlöcherter Röhren, unter die Oberfläche der salzigen Flüssigkeit, welche verdampft werden soll, gebracht wird. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **31.** 430.)

V. Griessmayer's *Hopfenextract.* Der Gedanke, statt des Hopfens, welcher dem Verderben beim Lagern nur allzusehr ausgesetzt ist, ein unverändert haltbares Hopfenextract anzuwenden, ist nicht neu. Welcher wesentliche Vortheil würde darin liegen, die Ueberproduction eines guten Hopfenjahres für Zeiten der Missernte und Hopfentheuerung ausnutzbar zu machen! Man hat diese Aufgabe schon öfter u. auf verschiedenen Wegen zu lösen versucht, aber ohne entsprechenden Erfolg; es ist bisher nicht gelungen, Hopfenextract auch nur in einigem Umfange irgendwie in die Braupraxis einzuführen. Die Gründe dafür liegen so zu sagen auf der Hand. Ein wirksames Hopfenextract muss Biere erzeugen lassen, welche in Rücksicht auf Geschmack und Haltbarkeit sich ganz wie normale Biere verhalten. Die Anwendungsweise desselben in der Praxis muss eine einfache und der Preis ein angemessener sein. Es sind dies unerlässliche Anforderungen, an denen die bisherigen Versuche sämmtlich scheiterten. In neuerer Zeit ist nun dem Vf. ein Verfahren patentirt worden, welches derselbe zwar selbstverständlich geheim hält, welches aber, vertraulicher Mittheilung zufolge, von eben so grosser Originalität als Einfachheit ist und welches mit ganz geringen Kosten und ohne besondere Schwierigkeiten oder Inconvenienzen bei der Ausführung ein Product liefert, welches nach wiederholten, sowohl in Weihenstephan als in Augsburg in grösserem Maassstabe durchgeführten Versuchen allen Anforderungen entspricht. Mit dem Griessmayer'schen Producte ist die so lange ohne Resultat behandelte Hopfenextract-Frage in ein neues, endlich den gewünschten Erfolg versprechendes Stadium getreten, und wir begrüssen das neue Verfahren als einen ernstlichen und gewichtigen Fortschritt im Brauwesen. Bei den grossen Schwankungen in den Hopfenpreisen muss es rentabel sein, grosse Quantitäten der für den Brauprocess wichtigen Bestandtheile des Hopfens in aufbewahrungsfähigen Zustand zu versetzen, um sie in theuren Zeiten mit der vollen Kraft einer frischen Waare verwerthen zu können. Es wird sich hierbei nur darum handeln, diese Fabrication, eine der wichtigsten auf dem gesammten Gebiete der Grossindustrie, mit den gehörigen Mitteln in die Hand zu nehmen. (Pol. Notizbl. **28.** 5.)

Graeger, Die *freie Säure im Weine.* Alte Weine zeigen in Folge eines gewissen Gehaltes an freier Säure und auch an zweifach weins. Kali (Weinstein) eine saure Reaction. Ein Wein, welcher nicht sauer reagirt, schmeckt fade; die freie Säure ist sein vorzüglichstes Gewürz. Bis vor nicht langer Zeit galt es für unbestritten, dass die freie Säure der Weine Weinsäure sei. Die Untersuchungen von Nessler haben jedoch gezeigt, dass dies eigentlich nur selten der Fall ist; sehr oft findet sich neben der Weinsäure auch Aepfelsäure, und noch häufiger ist die freie Säure der Weine lediglich Aepfelsäure. Dass die Natur der freien Säure, nämlich ob Weinsäure, ob Aepfelsäure, einen Einfluss auf den Geschmack der Weine äussere, scheint bis jetzt noch nicht bekannt zu sein; eine Auflösung von Weinsäure in Wasser schmeckt herber, schärfer, als eine eben solche Auflösung von Aepfelsäure, wenn beide Auflösungen äquivalentgleiche Mengen freier Säure enthalten. Es ist demnach nicht unwahrscheinlich, dass Weine mit lediglich freier Weinsäure ebenfalls schärfer schmecken als solche, deren freie Säure nur Aepfelsäure oder ein Gemenge dieser beiden Säuren ist. Wie es sich hiermit verhalte, mag dahingestellt bleiben, da wir es hier mit anderen Beziehungen der freien Säure zum Weine zu thun haben. Aus den Untersuchungen von Nessler scheint hervorzugehen, dass nur in sehr seltenen Fällen die freie Säure in den Trauben lediglich Weinsäure ist; in den meisten Fällen ist sie ein Gemisch von Weinsäure und Aepfelsäure, jedoch nicht in einem constanten Verhältnisse. Hieraus erklärt es sich, dass wir in den Weinen das eine Mal nur Aepfelsäure, das andere Mal diese gemischt mit Weinsäure antreffen. Der letztere Fall tritt ein, wenn die Menge der Basen, resp. von Kali und Kalk, nicht ausreichend ist, alle Weinsäure zu binden; ist dagegen die Menge der Basen grösser, so wird alle Weinsäure, da deren Verwandtschaft stärker ist, als die der Aepfelsäure, gebunden, stets zweifach weinsaures Kali oder weinsauren Kalk bildend. Dies

sind die Verhältnisse, wie sie bei dem reinen Traubenmoste oder Weine vorkommen; ganz anders aber gestalten sich dieselben bei den sogen. gallisirten und petiotisirten Weinen, wo der Most mit einer grösseren oder geringeren Menge Wasser verdünnt wird. Wenn das zum Verdünnen benutzte Wasser, wie dies wohl mit wenigen Ausnahmen der Fall sein dürfte, Kalksalze, namentlich Gyps und Chlorcalcium, enthält, so werden diese Salze in der Weise zerlegt, dass sich nach einiger Zeit weins. Kalk ablagert, während die Säuren, Schwefelsäure und Salzsäure, in Freiheit treten und im Weine aufgelöst werden, so dass wir als freie Säure nicht Weinsäure, sondern Schwefel- und Salzsäure haben. Dass dieses unter den gegebenen Verhältnissen wirklich vorkommt, ergiebt sich aus einem Versuche von Nessler gelegentlich der Bestimmung der Essigsäure eines Weines, wo sich in dem Destillate vorzugsweise Salzsäure fand, ein Resultat, welches nicht hätte eintreten können, wenn die freie Säure Aepfelsäure gewesen wäre. Beim Gallisiren, wo immer nur so viel Wasser zum Moste zugesetzt wird, um dessen freie Säure auf etwa 6 bis 8 pro Mille herabzubringen, tritt der angeregte Uebelstand weniger hervor, beim Petiotisiren jedoch, wo die Menge des zuzusetzenden Wassers das 3- ja selbst 4fache des Mostes beträgt, und wo man die fehlende Säure durch Weinsäure ersetzt, kann, wenn das Wasser sehr reich an den genannten Kalksalzen ist, wie den Vf. die eigene Erfahrung gelehrt hat, der Wein sehr erheblich an seiner Güte benachtheiligt werden und einen Geschmack erhalten, der entfernt an Chlor erinnert und sehr unangenehm ist; bei freier Schwefelsäure zeigt sich zwar ein solcher specifischer Geschmack nicht, aber er ist dann immerhin schärfer oder herber, als dies bei dem Vorhandensein von sogen. organischen Säuren der Fall ist. Aus den vorstehend mitgetheilten Beobachtungen würden sich beim Gallisiren und Petiotisiren die beiden Regeln ergeben: 1. Verdünnen des Mostes u. Auswaschen der Treber mit möglichst weichem Wasser; 2. Anwendung von Aepfelsäure statt Weinsäure zur Regulirung des Säuregehaltes, wenn petiotisirt wird. Da die reine Aepfelsäure aber ziemlich theuer ist, so wird es vortheilhaft sein, sie durch zweifach äpfels. Kalk, unter Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure zu ersetzen; man würde dann statt 2 Theile Aepfelsäurehydrat 3 Thle. krystallisirten zweifach äpfels. Kalk und $^3/_4$ Thle. englische Schwefelsäure zu nehmen haben. (Polyt. Notizbl. **28.** 7.)

Dunot und **Bougleux**, Ueber *die Gewinnung verschiedener chemischer Producte aus Knochen.* (Pol. J. **206.** 469.)

E. A. Behrens, Ueber *Steinkohlentheer und über Steinkohlentheerpech.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6.** 277.)

Mialhe, *Neutrale Seife*, ohne eine Spur von kaustischem Alkali. Vf. hat solche Seife gewonnen, indem er Kohlensäure auf gewöhnliche Seife einwirken liess, welche das freie Alkali, das der Verseifung entgangen war, sättigt. Man nimmt zu diesem Zwecke eine auf kaltem Wege bereitete Toiletteseife, welche an sich schon geringe Mengen Alkali enthält, zertheilt sie in nicht zu grosse Stücken, bringt sie in einen geschlossenen Raum und überlässt sie darin der Einwirkung der Kohlensäure. Das Alkali geht hierbei in Dicarbonat über und die Seife verliert jede alkalische Reaction. (C. r. **75.** 1514.)

P. E. Liesegang, Ueber die *Reproduction und Umkehrung des Negativs* (Staubfarben-Verfahren). Im Jahre 1871 hat Vf. ein Verfahren zur Umkehrung und Vervielfältigung der Negativs mitgetheilt, welches in folgender Weise ausgeführt wird: Eine Spiegelglasplatte wird mit einer Auflösung von Gummi, Honig, Zucker, Glykose und doppeltchroms. Ammon übergossen, getrocknet, unter dem Negative, welches umgekehrt werden soll, belichtet, und mit gepulverter schwarzer Kreide eingestäubt. Da nur die nicht bestrahlten Stellen der Schicht, weil sie hygroskopisch geblieben, das Kreidepulver annehmen, erhält man eine genaue Reproduction des Negatives, in der Rechts und Links verwechselt sind. Ganz dasselbe Verfahren wurde im Juli 1872 durch Geymet und Alker der Pariser photographischen Gesellschaft vorgelegt, nur dass diese statt schwarzer Kreide Graphitpulver empfahlen. Vf. hat seine Versuche ebenfalls mit Graphitpulver begonnen, ausserdem eine Menge von Staubfarben angewendet und sich schliesslich für Contékreide entschieden, weil diese erstens am leichtesten an der Schicht haftet und zweitens in Folge ihrer braunen Färbung schon in äusserst dünnen Lagen das chemisch wirksame Licht kräftig zurückhält. Das Verfahren von **Geymet** u. **Alker** ist folgendes: Man bereite sich folgende Auflösung: 100 C.-C. Wasser, 10 Grm. Gummi arabicum, 10 Grm. Glykose, 2 Grm. Zucker, $^1/_2$ Grm. Honig, 20 C.-C. gesättigte Lösung von doppeltchroms. Ammon. Für gekörnte Clichés muss die Lösung ganz frisch sein. Im Sommer hält sie sich überhaupt nur zwei Tage brauchbar. Man giesst die Flüssigkeit auf eine gut polirte Spiegelscheibe, lässt sie einige Minuten abtropfen und trocknet sie über der Weingeistflamme. Die trockne Scheibe belichtet man unter dem Negative, in der Sonne 2 Minuten, im Schatten 5—6 Minuten. Man entwickelt sie mit einem in Graphit getauchten Staubpinsel. Nach dem ersten Einstäuben muss das Bild, wie schwach es auch sei, einem directen Positive gleichen, d. h. auf schwarzes Papier gehalten, muss es positiv sein. War die Belichtung zu kurz, so ist das Bild flau. Kommen die kräftigeren Halbtöne nicht sofort, so hat man zu lange belichtet; dies schadet aber nicht sehr, man lässt die Platte noch $^1/_2$ Minute stehen und entwickelt weiter. Noch bis

10 Minuten nach der Belichtung kann das Entwickeln fortgesetzt werden. Ist es dann aber nicht beendet, so verwerfe man das Bild. Bei richtiger Belichtung erhält man von Strichzeichnungen Cliché's, die in den Linien ganz klar, im Grunde vollkommen gedeckt sind. Eine geringere Verschleierung der Linien schadet indessen nichts. G. und A. hatten versucht, die Cliché's mit Farbpulvern zu entwickeln, aber nur das rothe Eisenoxyd hat sich als tauglich erwiesen. Die schönsten reinsten Porträt-Cliché's erhält man mit Graphitpulver, welches durch ein Metallsieb Nr. 200 gesiebt worden ist. Gekörnte Cliché's erhält man, wenn man das Graphitpulver auf die belichtete Stelle durch ein Sieb ausstreut; für Porträts nimmt man das Sieb Nr. 150, für Landschaften Nr. 100. Das Pulver wird auf die Platte gesiebt und einige Minuten darauf liegen gelassen. Dann nimmt man das Glas und stösst es mit der Kante auf den Tisch, um das überflüssige Pulver zu entfernen. Zum Schluss geht man mit einem feinen Staubpinsel darüber, ohne indessen zu drücken. Nach Verlauf einer Minute wiederholt man das Einstäuben und setzt es so lange fort, bis das Cliché kräftiger geworden ist als das Original-Negativ. Der Körnkasten des Graveurs ist dem Siebe noch vorzuziehen, weil er ein regelmässigeres Korn liefert. Man findet die Beschreibung dieses Kastens im photographischen Archive 1870. 280. Die so entwickelten Cliché's haben ein sehr reines schönes Korn, weil die Staubtheilchen nicht so fest aneinander liegen, wie wenn man das Pulver mit dem Pinsel aufträgt, sondern überall, im Schatten wie im Halbtone, regelmässig vertheilte klare Punkte zurückbleiben. Solche Cliché's sind den mit künstlich hergestelltem Korne bei weitem vorzuziehen, denn hier bestimmt das Licht selbst, wohin die Staubpartikelchen sich abzulagern haben und wo nicht. Durch das Chromsalz sind die Cliché's schwach gelb gefärbt. Dies schadet zwar nicht viel, aber man kann die Platten noch in Alkohol baden, welcher die gelbe Färbung fortnimmt, ohne das Bild anzugreifen. Das Firnissen geschieht in gewöhnlicher Weise. Die Entfernung des chromsauren Salzes lässt sich, wie Liesegang hinzufügt, mit Sicherheit dadurch bewirken, dass man das Bild mit Collodion überzieht und dann mit Wasser auswäscht. (Phot. Arch. 13. 254.)

R. Boettger, Ueber Anfertigung *roth gefärbter Zündschnüre aus Schiesswolle.* Aus Baumwolle gefertigte, etwas locker gearbeitete, vollkommen trockne Schnüre werden zunächst in gewöhnliche 40 grädige Salpetersäure, die sich in einem weiten Steintopfe befindet, so eingelegt, dass sie gänzlich von der Säure benetzt und durchdrungen werden, was in wenigen Augenblicken der Fall zu sein pflegt. Hierauf schüttet man die Säure von den Schnüren ab und sucht durch Drücken, Pressen oder ähnliche Manipulationen die noch den Schnüren anhaftende überschüssige Säure möglichst zu entfernen, legt dann diese angesäuerten, schwach genetzten Schnüre sofort in ein völlig erkaltetes Gemisch von 2 Maasstheilen conc. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. und 1 Maasstheil concentrirtester Salpeters. von 1,5 spec. Gew. der Art ein, dass sie davon gänzlich überdeckt sind, und lässt sie in diesem Gemische 24 Stunden ruhig liegen. Das Gefäss, worin diese Procedur vorgenommen wird, kann aus Steingut oder noch besser aus Gusseisen bestehen. Während der ganzen Zeit der Einlage wird das Säuregefäss mit einem Deckel verschlossen gehalten. Nach Ablauf genannter 24 Stunden hebt man die Schnüre mit einem eisernen zangenförmigen Instrumente aus dem Säuregemische heraus, entfernt durch Drücken oder Pressen die ihnen anhängende Säure möglichst und wirft sie dann behende, unter fortwährendem Umrühren, in einen bis zur Hälfte mit einer ziemlich conc. wässrigen Lösung von Pottasche oder Soda gefüllten Kübel u. lässt sie hier so lange liegen, bis keine Spur von sich entwickelnder Kohlensäure mehr wahrzunehmen ist. Dann wäscht man sie einige Male mit gewöhnlichem Wasser aus, bis das ablaufende Wasser völlig säurefrei erscheint, was man an dem Nichtrothwerden eines Streifens blauen Lackmuspapieres leicht erkennt. Auf diese Entsäuerungsprocedur ist die grösste Aufmerksamkeit zu verwenden. Hierauf sucht man durch Drücken oder Pressen sie von anhängendem Wasser möglichst zu befreien u. überschüttet sie schliesslich, nachdem man sie zuvor erst mit etwas Weingeist benetzt u. durch Ausdrücken von diesem oberflächlich wieder befreit hatte, mit einer alkoholischen Rosanilinlösung (Fuchsin), wäscht die gefärbten Schnüre dann so lange mit Wasser ab, bis dieses farblos davon abfliesst, und trocknet die Schnüre endlich in einer 50—60° R. nicht übersteigenden Temperatur, am besten in erwärmtem Luftzuge. (Pol. Notizbl. 28. 1.)

Ueber die Bildung der Säuren des Schwefels,

von

Julius Thomsen.

Nachdem Vf. seine Untersuchung über die Affinität des Wasserstoffes zu den Metalloiden beendet hatte (vgl. C.-Bl. 1872. 796), suchte er seine Untersuchung über die Affinität des Sauerstoffes zu den Metalloiden, für welche er schon seit Jahren ein grosses Material gesammelt hatte, zu einem Abschlusse zu bringen. Aus dieser Reihe von Untersuchungen werden hier diejenigen besprochen, welche die Bildung u. Zersetzung der Säuren des Schwefels betrifft. Die Untersuchung hat zu höchst interessanten Resultaten bezüglich der Constitution der Säuren geführt, wie in der nächstfolgenden Mittheilung entwickelt werden wird; die vorliegende Mittheilung enthält nur die quantitative Untersuchung, d. h. die experimentellen Grundlagen für die fernere Discussion.

Die Untersuchung umfasst die *Schwefelsäure*, die *schweflige Säure*, die *unterschweflige Säure*, die *Dithions.* und die *Tetrathionsäure*. Die *Trithions.* und die *Pentathionsäure* hat Vf. nicht direct untersucht; aber die Resultate bezüglich der übrigen Säuren lassen mit völliger Sicherheit auf die Affinitätsverhältnisse dieser beiden Säuren schliessen. Später wird Vf. vielleicht eine Untersuchung über die hydroschweflige Säure mittheilen (Schützenberger); aber es scheint ihm diese Säure bis jetzt nicht hinlänglich studirt, um mit Sicherheit der calorimetrischen Analyse unterworfen zu werden. In der vorl. Mittheilung wird er ferner, um das Problem nicht zu weit auszudehnen, nur die Affinitätsverhältnisse in den wässrigen Lösungen der besprochenen Säuren untersuchen. Er betrachtet nämlich, wie er schon vor vielen Jahren ausgesprochen hat (Pogg. Ann. **88**. 358) die Körper in der wässrigen Lösung als Körper in analogem physischen Zustande, die man demnach bezüglich der Affinitätsverhältnisse mit einander vergleichen kann, ebenso wie man in anderen Beziehungen die Körper im gasförmigen Zustande mit einander vergleicht.

Die quantitative Untersuchung umfasst nun folgende Bestimmungen. Für die Wärme bei der Absorption der schwefligen Säure in Wasser wurde gefunden

$$(SO_2,Aq) = 7698^c \, .$$

Für die Oxydation der in Wasser gelösten schwefligen Säure mittels gasförmigen Chlor wurde gefunden $(SO_2Aq,Cl_2) = 73907^c$.

Für die vollständige Oxydation des unterschwefligs. Natrons mittels unterchloriger Säure in wässeriger Lösung wurde gefunden

$$(Na_2S_2O_3Aq, 4ClOHAq) = 251624^c \, .$$

Für die Reaction von Jod auf eine Lösung des unterschwefligsauren Natrons ergab sich nach des Vf's. Versuchen

$$2\,Na_2S_2O_3Aq,J_2) = 7954^c \, .$$

Für die Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons mittels Chlorwasserstoffs in wässriger Lösung: $(Na_2S_2O_3Aq,2HClAq) = -2176^c$.

Für die Zersetzung des dithions. Kali auf trocknem Wege in schwefels. Kali u. schweflige Säure: $(K_2SO_4,SO_2) = 0$.

Für die latente Wärme des schwefelsauren Kali und diejenige des dithionsauren Kali wurden folgende Zahlen gefunden

$$(K_2SO_4,Aq) = -6384^c$$
$$(K_2S_2O_6,Aq) = -12986.$$

Um aus diesen Zahlen die fraglichen Affinitätsverhältnisse der Säuren des Schwefels zu berechnen, sind folgende von des Vf's. älteren Bestimmungen nothwendig:

die Wärmetönung bei der Bildung von Wasser, von wässriger Chlorwasserstoffsäure und von wässriger unterchloriger Säure, welche letzte Zahl Vf. nicht früher publicirt hat; ferner die Neutralisationswärme der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, der Unterschwefels., der Chlorwasserstoffs. und der Jodwasserstoffs.; schliesslich die Wärmetönung bei der Reaction von 2 Mol. Chlorwasserstoffs. auf 1 Mol. Natriumdisulfat in wässriger Lösung. Es folgen nun diese Werthe mit Angabe der Nummer der entsprechenden Versuche des Vf's. Hauptabhandlungen in Pogg. Ann.

$(H_2\Theta)$	$= 68357^c$	Nr. 505—7
(J,H,Aq)	$= 13171$	Nr. 496—8
(Cl,H,Aq)	$= 39315$	Nr. 483—9
(Cl,Θ,H,Aq)	$= 28322$	
$(\overline{Na}Aq,S\Theta_3Aq)$	$= 14754$	Nr. 1—6
$(2\,\overline{Na}Aq,S\Theta_2Aq)$	$= 28970$	Nr. 90
$(2\,\overline{Na}Aq,S_2\Theta_5Aq)$	$= 27070$	Nr. 95
$2(\overline{Na}Aq,HClAq)$	$= 27480$	Nr. 14
$2(\overline{Na}Aq,HJAq)$	$= 27350$	Nr. 44
$(\overline{Na}S\Theta_3Aq,2\,HClAq)$	$= -978$	Nr. 24

Für die Verbrennungswärme des Schwefels benutzte Vf. die von Favre und Silbermann bestimmte Zahl

$$(S,\Theta_2) = 71072^c\text{ , Favre und Silbermann,}$$

welche Bestimmung bekanntlich nicht mit dem Quecksilbercalorimeter gewonnen ist. Wie unten gezeigt werden wird, hat die Grösse dieses Werthes auf den Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung nur einen geringen Einfluss, und eine möglicherweise kleine Ungenauigkeit dieser Zahl ändert demnach die Resultate nur sehr wenig. Später wird Vf. wohl gelegentlich anderer Untersuchungen diese Zahl controliren.

Die Berechnung der fraglichen Affinitäten aus den mitgetheilten Zahlenwerthen geschieht folgendermaassen. Da bei der Reaction von Chlor auf schweflige Säure in wässriger Lösung sich Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bildet, wird

$$(S\Theta_2Aq,Cl_2) = (S\Theta_2Aq,\Theta) - (H_2,\Theta) + (Cl_2,H_2,Aq)$$

und nach den mitgetheilten Zahlen wird dann

$$(S\Theta_2Aq,\Theta) = 63634^c$$
$$(S\Theta_2,\Theta,Aq) = 71332,$$

indem die letzte Grösse um $(S\Theta_2,Aq)$ grösser als die erste sein muss.

Für die Schwefelsäure und die schweflige Säure resultiren demnach folgende Affinitätszahlen

$$(S,\Theta_2,Aq) = (S,\Theta_2) + (S\Theta_2,Aq) \quad = \quad 78770^c$$
$$(S,\Theta_3,Aq) = (S,\Theta_2) + (S\Theta_2,\Theta,Aq) = 142404.$$

Für die Zersetzung des dithionsauren Kali auf trocknem Wege unter Bildung von schwefliger Säure u. Kaliumsulfat ist die Wärmetönung Null. Es ist demnach

$$(K_2S\Theta_4,S\Theta_2) = 0 \text{ und } (K_2,\Theta_2,S\Theta_2) = (K_2,\Theta_2,2\,S\Theta_2),$$

Die beiden letzten Formeln müssen wir für die Berechnung der Affinität $(2\,S\Theta_2,\Theta,Aq)$ zergliedern, z. B. folgendermaassen

$$(K_2,\Theta_2,S\Theta_2) + (K_2S\Theta_4,Aq) = K_2,\Theta,Aq) + (S\Theta_2,\Theta,Aq) + (2\,\overline{K}Aq,S\Theta_3Aq)$$
$$(K_2,\Theta_2,2\,S\Theta_2) + (K_2S_2\Theta_6,Aq) = (K_2,\Theta,Aq) + (2\,S\Theta_2,\Theta,Aq) + (2\,\overline{K}Aq,S_2\Theta_5Aq).$$

Bei der Subtraction dieser beiden Gleichungen fallen die ersten und die dritten Glieder als gleich gross hinweg, und da alle übrigen Glieder mit Ausnahme von $(2\,S\Theta_2,\Theta,Aq)$ nach den oben mitgetheilten Resultaten bekannt sind, wird dieser Werth gefunden. Es wird dann für die Dithionsäure

$$(2\,SO_2,Aq) = 68950^c$$
$$(S_2,O_5,Aq) = 211094,$$

indem die zweite Grösse aus der ersteren durch Addition von $2(SO_2)$ entsteht.

Bei der Reaction von unterchloriger Säure auf unterschwefligsaures Natron bilden sich 2 Mol. Salpetersäure, und es werden 4 Mol. Chlorwasserstoffsäure durch Desoxydation der unterchlorigen Säure gebildet.

$$(Na_2S_2O_3Aq,4ClOHAq) = \begin{cases} S_2O_2Aq,O_4) \\ 2(\overline{Na}Aq,SO_3Aq,2\,HClAq) - (2\,\overline{Na}Aq,S_2O_2Aq) \\ 4(Cl,H,Aq) - 4(Cl,O,H,Aq) \end{cases}$$

Bei der Reaction von 1 Mol. Natronhydrat und 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure ist die Wärmetönung nach den oben mitgetheilten Daten $14754^c - 978^c = 13776^c$. Die Neutralisationswärme der unterschwefligen Säure lässt sich wegen der Zersetzbarkeit dieser Säure nicht direct bestimmen; dagegen hat Vf. die Zersetzung des Natronsalzes durch Chlorwasserstoffsäure untersucht; es tritt gleich Anfangs bei dieser Reaction eine Wärmeabsorption von 2176^c hervor, was andeutet, dass die Neutralisationswärme der Säure um etwa diese Zahl grösser ist als diejenige der Chlorwasserstoffsäure und demnach ungefähr 29656^c betrage. Da diese Zahl mit der Neutralisationswärme der schwefligen Säure, 28970^c, übereinstimmt, setzt Vf. jene dieser gleich. Die Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure tritt erst allmälig ein, und ist deshalb ohne merklichen Einfluss auf die Grösse 2176^c, wie später näher gezeigt werden wird. Durch Einführung der besprochenen und der oben mitgetheilten Werthe in die Gleichung, resultirt für die Oxydation der unterschwefligen Säure zu Schwefelsäure

$$(S_2O_2Aq,O_4) = 209070^c\,.$$

Da nun ferner

$$2(S,O_3,Aq) = (S_2,O_2,Aq) + (S_2O_2Aq,O_4)$$
$$(S_2,O_2,Aq) = (S,O_2,Aq) + (SO_2Aq,S)$$

erhalten wir für die unterschweflige Säure

$$(S_2,\,O_2\,Aq) = 75738^c$$
$$(SO_2\,Aq,\,S) = -\,3032$$
$$(SO_2,S,Aq) = +\,4666$$

Durch Jod wird das unterschwefligsaure Natron in Jodnatrium und tetrathionsaures Natron umgeändert. Die Reaction lässt sich folgendermaassen zergliedern

$$(2\,Na_2S_2O_3Aq,J_2) = \begin{cases} (J_2,H_2,Aq) + 2(\overline{Na}Aq,HJAq) \\ (2\,S_2O_2Aq,O) - (O,H_2) \\ (2\,NaAq,S_4O_5Aq) - 2(2\overline{Na}Aq,S_2O_2Aq). \end{cases}$$

Die Neutralisationswärme der Tetrathionsäure ist derjenigen der Dithionsäure gleich zu setzen oder 27070^c; diejenige der unterschwefligen Säure ist nach den oben Entwickeltem 28970^c. Durch Einführung der im Anfange dieser Mittheilung bestimmten Werthe der übrigen Reactionen erhält man für die Bildung der Tetrathionsäure durch directe Oxydation der unterschwefligen Säure

$$(2\,S_2O_2Aq,O) = 53489^c\,.$$

Nach der oben bestimmten Bildungswärme der unterschwefligen u. der schwefligen Säure wird nach folgenden Gleichungen

$$(S_4,O_5,Aq) = 2(S_2,O_2,Aq) + (2\,S_2O_2Aq,O)$$
$$(S_4,O_5,Aq) = 2(S,O_2) + (2SO_2,O,S_2,Aq)$$

die Grösse der Affinität in der Tetrathionsäure gefunden, nämlich

$$(S_4,O_5,Aq) = 204965^c$$
$$(2\,SO_2,O,S_2,Aq) = 62821.$$

Vergleichen wir nun die Bildung der schwefligen Säure mit derjenigen der unterschwefligen Säure, dann ist, indem wir die Reactionen als zwischen schwefliger Säure, Schwefel und Wasser stattfindend betrachten

$$(SO_2,Aq) - (SO_2,S,Aq) = 7698^c - 4666^c = 3032^c\ .$$

Eine ähnliche Vergleichung der Dithionsäure mit Tetrathionsäure giebt folgendes Resultat:

$$(2\,SO_2,O,Aq) - (2\,SO_2,O,S_2Aq = 68950^c - 62821^c = 6129^c\ .$$

Die Differenz in der Zusammensetzung der schwefligen und der unterschwefligen Säure beträgt 1 Atom Schwefel, während die Differenz zwischen der Dithions. und Tetrathionsäure 2 Atome Schwefel beträgt; da nun die letzte Differenz

$$6129^c = 2{,}3064^c\ ,$$

während die erste Differenz 3032^c ist, da ferner eine genauere Betrachtung der Berechnung zeigt, dass die Bestimmungen für die Dithionsäure und die unterschweflige Säure von einander ganz unabhängig sind, kann man mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass das Eintreten von Schwefel in diese Säuren für jedes Atom eintretenden Schwefels die Bildungswärme um 3032 bis 3064^c vermindert.

Unter diesen Umständen wird man wohl zugeben, dass Vf. nicht die beschwerliche Untersuchung auf die leicht veränderliche Trithion- und Pentathionsäure ausgedehnt hat, denn man kann mit völliger Sicherheit den Schluss ziehen, dass die Bildungswärme der Trithionsäure um 3064^c geringer als diejenige der Dithionsäure, und dass die der Pentathionsäure ebenfalls um dieselbe Grösse kleiner ist als die der Tetrathionsäure.

Für die sieben Säuren des Schwefels erhalten wir demnach die in den folgenden Tafeln enthaltenen Werthe für die Bildungswärme. Die Tafel I enthält die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Säuren aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser; die Tafel II enthält die Werthe, welche man erhält, wenn man die Säuren von der schwefligen Säure ableitet.

Tafel I.

(S,O_2,Aq)	78770^c,
(S_2,O_2,Aq)	75738
(S,O_3,Aq)	142404
(S_2,O_5,Aq)	211094
(S_3,O_5,Aq)	208030
(S_4,O_5,Aq)	204965
(S_5,O_5,Aq)	201901

Tafel II.

$(SO_2)Aq)$	7698^c
(SO_2,S,Aq)	4666
(SO_2,O,Aq)	71332
$(2SO_2,O,Aq)$	68950
$(2SO_2,S,O,Aq)$	65886
$(2SO_2,S_2,O,Aq)$	62821
$(2SO_2,S_3,O,Aq)$	59757

Nehmen wir bei der Berechnung der Bildungswärme dieser Säuren zugleich auf die Wärmeentwickelung bei der Bildung des in den Hydraten enthaltenen Wassers Bedacht, so resultiren die in der Tafel III gegebenen Werthe.

Tafel III.

Schweflige Säure	(SO_2,O,H_2,Aq)	76055^c
Unterschweflige Säure	(SO_2,S,O,H_2,Aq)	73023
Schwefelsäure	(SO_2,O_2,H_2,Aq)	139689
Dithionsäure	$(2SO_2,O_2,H_2,Aq)$	137307
Trithionsäure	$(2SO_2,S,O_2,H_2,Aq)$	134243
Tetrathionsäure	$(2SO_2,S_2,O_2,H_2,Aq)$	131178
Pentathionsäure	$(2SO_2,S_3,O_2,H_2,Aq)$	128114

Wollen wir schliesslich die Säuren als aus schwefliger Säure und Hydroxyl gebildet denken, so lässt sich die entsprechende Wärmeentwickelung folgendermaassen finden. Nach des Vf's. Untersuchungen ist die Bildungswärme des Hydroxyls

$$(H_2,O_2,Aq) = 45045^c .$$

Lassen wir auf eine wässrige Lösung von Hydroxyl eine ebenfalls wässrige Lösung von schwefliger Säure einwirken, so wird die Wärmeentwickelung bei der Bildung von

Schwefelsäure $(SO_2Aq,H_2O_2Aq) = 86946^c$
Dithionsäure $(2SO_2Aq,H_2O_2Aq) = 76886$.

für die übrigen Thionsäuren wird die Reaction um $(n-2)$ 3064^c kleiner, indem n die ganze Anzahl Schwefelatome der Thionsäure bezeichnet.

In der folgenden Mittheilung wird Vf. zeigen, welche interessante Aufschlüsse bezüglich der Constitution dieser Säuren sich aus den hier mitgetheilten Daten ableiten lassen. (Ber. Chem. Ges. 5. 1014; vom Vf. mitgetheilt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 8. **Chemisches Central-Blatt.** 19. Februar 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Loth. Meyer, Beschreibung eines *Druckregulators.* Vf. beschreibt eine Vorrichtung, welche gestattet, den Siedepunkt einer Flüssigkeit für jeden Druck unter einer Atmosphäre mit grösster Leichtigkeit zu bestimmen. Das Princip derselben ist sehr einfach. Mittels der Bunsen'schen Luftpumpe wird aus der Vorlage des luftdicht hergestellten Destillirapparates die Luft ausgepumpt und durch eine zwischen Destillirapparat und Pumpe eingeschaltete Vorrichtung bewirkt, dass, sobald der gewünschte Druck erzeugt ist, die Wirkung der Pumpe aufhört, aber sogleich wieder eintritt, sobald der Druck sich zu verändern beginnt. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 303.)

3. Anorganische Chemie.

A. Oppenheim, *Die Einwirkung des Phosphors auf alkalische Metalllösungen.* Vf. hat versucht, metallische Phosphine durch Erhitzen von Metallsalzlösungen mit Phosphor darzustellen. Hierbei war aber die Gefahr zu vermeiden, den Phosphinen unlösliche Phosphate oder Phosphite und Hypophosphite beizumengen, die bei diesem Processe gleichzeitig entstehen können, und deshalb wurden die Metalle in alkalischer Lösung untersucht, weil sich erwarten liess, dass dann die entstehenden Säuren des Phosphors mit dem Alkali und nicht mit dem Metalloxyde in Verbindung treten würden. Dieser Methode sind die folgenden Körper unterworfen worden: *Kupferoxyd*, gelöst in Ammoniak, *Nickeloxydul* in Ammoniak, *Bleioxyd* in Kali, *Silberoxyd* in Ammoniak, *Cadmiumoxyd* in Kali, *Zinnoxydul* in Kali und *Zinkoxyd* in Ammoniak. Bis auf die letztere, welche auch bei stärkerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren nicht angegriffen wird, wurden diese Lösungen in offenen Gefässen mit überschüssigem Phosphor und etwas Benzol erhitzt, welches dem Phosphor als Lösungsmittel diente. Die Dämpfe flossen aus einem aufrechtstehenden Kühler zurück und durch häufiges Schütteln ward für Berührung der Phosphorlösung mit der Metalllösung Sorge getragen. Den ammoniakalischen Lösungen ward von Zeit zu Zeit frisches Ammoniak zugefügt. Die Zinnlösung schied auf diese Weise eine weisse schleimige Masse aus, wie sie die Säuren des Phosphors mit den Oxyden des Zinns liefern, die deshalb nicht weiter untersucht wurde. Die Lösungen des Kupfers, Nickels, Bleis, Silbers u. Cadmiums gaben dunkle Niederschläge; dieselben wurden mit Wasser, Alkohol und dann mit Schwefelkohlenstoff (zur Entfernung überschüssigen Phosphors) gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Der dunkelbraune Niederschlag der Kupferlösung war mit metallischen Kupferflimmern gemengt und gab bei der Analyse nur geringe Mengen Phosphor; er bestand vorwaltend aus Kupfer und Kupferoxyd. Die Nickellösung gab einen schwarzen Niederschlag, dessen Zusammensetzung bei verschiedenen Darstellungen variirte (gef. 12,20 und 12,8 P. 67,07 und 66,8 Ni). Der Körper bestand offenbar aus einem Gemenge von Phosphormetall und dem Salze einer Säure des Phosphors, ähnlich demjenigen, welches

Rammelsberg beim Glühen von unterphosphorigs. Nickel erhalten und kürzlich beschrieben hat. Die Bleilösung gab einen schwarzen Niederschlag, der 98—99 p. c. metallisches Blei und etwa 0,4—0,5 p. c. Phosphor enthielt: offenbar reines nur mechanisch verunreinigtes Blei, welches beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zusammenschmolz, ohne Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln. Auch das Silber ward metallisch abgeschieden, grau, nach dem Erhitzen in Wasserstoff weiss, ähnlich wie Rose es beim Fällen mit Phosphorwasserstoff erhalten hat. Die Analysen ergaben 99 p. c. Silber und darüber, nur in einem Falle war die gefundene Menge 97,39 p. c. Ganz verschieden endlich verhält sich die Lösung des Cadmiums. Dieselbe lässt in reichlicher Menge ein hellbraunes Pulver fallen. In der oben beschriebenen Weise gereinigt, wird dasselbe von Salzsäure unter lebhafter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzt, mit Salpetersäure explodirt es unter Entzündung des frei werdenden Gases. Diese Versuche lassen keinen Zweifel übrig, dass hier ein Phosphorcadmium vorliegt. Dasselbe ist jedoch nichts weniger als rein, sondern mit einer sauerstoffhaltigen Substanz gemengt und giebt bei verschiedenen Darstellungen der Analyse sehr wechselnde Resultate (gef. 17,7 und 15,03P, 76,4 und 67,00Cd). Beim Glühen im Wasserstoffstrome entweicht Wasser, Phosphordampf und Phosphorwasserstoff und es bleibt eine graue metallglänzende, krystallinische Substanz zurück, deren Zusammensetzung genau der Formel Cd_3P_2 entspricht. Für doppelte Umsetzung mit organischen Substanzen (Jodäthyl, Schwefeläthyl) hat sich das Phosphorcadmium ungeeignet erwiesen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 979.)

O. Völker, Analyse eines als Hüttenproduct erhaltenen *Magneteisensteines*. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 354; C.-Bl. 1872. 539.)

C. Rammelsberg, Bemerkungen über *Kieselsäure*. Bekanntlich pflegt man die bei Analysen von Silicaten erhaltene Kieselsäure nach dem Glühen und Wägen dadurch auf ihre Reinheit zu prüfen, dass man sie mit einer conc. Auflösung von kohlens. Kali oder Natron kocht. Es bleiben dann nicht sowohl die beigemengten Erden (Thonerde, Magnesia, Kalk) als vielmehr ein Gemenge derselben mit viel Kieselsäure unaufgelöst. Allein man bemerkt mitunter, dass die Kieselsäure nur theilweise sich auflöst und findet bei der Prüfung des Unlöslichen durch Fluorwasserstoffsäure doch keinen Gehalt an fremden Körpern. Diese Erscheinung tritt jedes Mal ein, wenn man zuvor hinreichend stark und lange geglüht hat, denn von der Höhe und der Dauer der Temperatur hängt es ab, wieviel von der Säure sich in der alkalischen Flüssigkeit auflöst. Vf. hat in dieser Beziehung gefunden, dass dieselbe Säure, welche nach kurzem und schwachem Glühen sich in dem Carbonate fast vollständig auflöste, nach längerem und stärkerem Glühen diese Eigenschaft theilweise, ja ganz verliert. Da eine solche geglühte Säure das Vol.-Gew. von 2,3 besitzt (schon H. Rose bemerkt, dass das Vol.-Gew. der künstlich dargestellten Säure unter gewissen Umständen auf 2,3 steigen kann), so ist sie offenbar in den krystallisirten Zustand des Tridymits übergegangen und es folgt, dass die Umwandlung nicht nothwendig die hohe Temperatur des Porcellanofens erfordert. Es mag bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, dass auch andere amorphe Körper durch Erhitzen in den krystallisirten Zustand übergehen, so Beryllerde, Titansäure, Zirkonsäure, Niob- und Tantalsäure. Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass die Prüfung der Kieselsäure auf ihre Reinheit oder ihre Trennung von unzersetzten Silicaten bei Gesteinanalysen niemals nach dem Glühen stattfinden darf. Hiernach ist es aber auch unbegreiflich, wie Frémy (C. r. **64**. 243) behaupten konnte, amorphe Kieselsäure bleibe nach dem Glühen löslich in Alkalien, und wenn die Existenz amorpher Silicate auch unbestritten ist, so steht doch ebenso fest, dass auch die krystallisirten bei ihrer Zersetzung amorphe Säure liefern. Im Anschlusse hieran bemerkt Vf., dass auch von ihm vielfache Versuche über den Wassergehalt der aus Alkalisilicaten u. aus Wollastonit durch Säuren abgeschiedenen Kieselsäure angestellt wurden: Gottlieb hat noch kürzlich in der über Schwefelsäure getrockneten 6,13 p. c., in der bei 100—140° getrockneten 4,5 p. c. Wasser gefunden, und auch R. hat (ohne besondere Vorsichtsmaassregeln) im ersten Falle 4,5—7, im zweiten 4,—5,7 p. c. erhalten. Man hat es also mit Hydraten $nSiO_2 + aq$ zu thun, bei welchen n zwischen 4 und 8 liegt. Lufttrockne Kieselsäure hat, wie man sich bald überzeugt, gar keinen bestimmten Wassergestalt. In staubig trocknem Pulver findet man von 36—13 p. c. Wasser; jene würden $SiO_2 + 2aq$, diese $2SiO_2 + aq$ entsprechen. Zwischen ihnen treten Wassergehalte = 23 und 16 p. c. am häufigsten auf, wie eine vorliegende Reihe von Bestimmungen ersehen lässt, also Hydrate = $SiO_2 + aq$ und $3SiO_2 + 2aq$. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1006.

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

A. Butlerow, Ueber die *Trimethylessigsäure*, eine neue isomere Valeriansäure. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 322; C.-Bl. 1872. 450.)

A. Franchimont, Ueber *Heptylsäure aus dem Hexylalkohol des Heracleumöles.* (Ann. Chem. Pharm. **165**. 237; C.-Bl. 1872. 756.)

E. Mulder, Ueber *Chlorderivate des Acetons.* Bei Einwirkung von Chlor auf Aceton kann man willkürlich Monochloraceton oder Dichloraceton bekommen, je nachdem man wenig oder viel Chlor anwendet. Um *Dichloraceton* zu erhalten, leitet man bei gewöhnlicher Temperatur durch Aceton Chlor im Ueberschusse, wäscht mit Wasser, decantirt und destillirt über einem Gemenge von Calciumcarbonat und Calciumchlorid. Man erhält ein bei 120° siedendes Product von der Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2O$. Mit KHS erhält man C_3H_4SO. Das Product der Einwirkung von KHS auf $C_3H_4Cl_2O$ ist zähflüssig; es wurde zur Reinigung in Aether aufgelöst, filtrirt und einige Zeit stehen gelassen und dann unter einen Exsiccator gesetzt. Es ist etwas gelb gefärbt und wenig beständig; schon bei 100° wird es zersetzt. In Alkohol aufgelöst, giebt es mit Bleizucker einen rothen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_3H_6PbSO_3$. Dieser Körper ist wenig beständig und wird bei ungefähr 110° pyrophorig. Beim Erhitzen mit Wasser wird er schwarz. Das Wasser wird durch KHO braun gefärbt und reducirt Indigcarmin in alkalischer Lösung (wie Glykose). — *Monochloraceton.* Wird wenig Chlor durch Aceton geleitet, das Product mit etwas Wasser gewaschen, über einem Gemenge von Calciumcarbonat und Calciumchlorid destillirt und das Destillat fractionirt, so bekommt man eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 119° siedet, von der Formel C_3H_5ClO. Dies Monochloraceton wird durch Pottasche schön carminroth gefärbt. Es ist ein *Vorlesungsversuch*, etwas Chlor durch Aceton zu leiten, Wasser hinzuzufügen und dann die schöne Färbung mit KHO zu zeigen. Unterchlorige Säure giebt auch mit Aceton Monochloraceton. $2(CH_3.CO.CH_3) + Cl_2O = 2(CH_2Cl.CO.CH_3) + H_2O$. Auf diese Weise scheint der störende Einfluss von HCl bei der Bereitung von Monochloraceton durch Chlor auf Aceton aufgehoben werden zu können (vielleicht ist auch Dichloraceton mit Cl_2O zu erlangen; etwas $CaCl_2$ kann das gebildete Wasser binden). Dichloraceton, theilweise reducirt durch Zink und Schwefelsäure, giebt auch diese charakteristische Färbung. *Dichloraceton* und *Cyankalium.* Dichloraceton wird fest durch eine conc. Auflösung von CNK. Das Product wurde gewaschen mit Wasser, darauf aufgelöst in Alkohol, woraus ein Körper in Nadeln krystallisirt oder durch Wasser gefällt werden kann. Derselbe reagirt neutral und giebt mit Natriumcarbonat Cyannatrium. Mit Salzsäure erhitzt, bildet sich Salmiak und der Körper geht über in eine Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt (stickstoff-frei und chlorhaltend). Die Analyse gab Zahlen für $C_3H_4Cl_2O$. Das Dichloraceton, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Monochloraceton (siehe früher) und vom Siedepunkte von ungefähr 120°, wurde auch fest durch Cyankalium. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1007.)

Ag. Belohoubek, *Berichtigung einiger falschen Angaben über Entstehung von Chloroform.* (Ann. Chem. Pharm. **165**. 349; C.-Bl. 1872. 532.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

P. v. Rakowski, Ueber die *Reduction der Mononitronaphtoësäure.* Käufliches naphtalinsulphos. Kalium wurde genau nach dem v. Merz angegebenen Verfahren in Naphtalincyanür verwandelt und durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilösung zu Naphtoësäure oxydirt. Das als Nebenproduct dabei gebildete Naphtoësamid, auf dessen Entstehung Vf. bereits in einer früheren Notiz aufmerksam gemacht hat, kann durch erneute Behandlung mit alkoholischer Kalilösung ebenfalls zu Naphtoësäure umgesetzt werden, wodurch die Ausbeute an freier Säure noch mehr erhöht wird. Zur Trennung der hierbei entstehenden beiden isomeren Säuren wurde die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze in Wasser benutzt (das β-Salz ist erst in 1800 Thln. Wasser löslich, während nach Hofmann das α-Salz schon von 93 Thln. bei 15° gelöst wird). Die Ausbeute an α-Säure war eine sehr geringe, sie betrug kaum $^1/_{10}$ des Gemenges; für die weitere Untersuchung wurde daher die aus Ligroin in Nadeln krystallisirende β-Säure verwendet. Nach Küchenmeister lässt sich die β-Naphtoësäure leicht in die Mononitronaphtoësäure verwandeln durch Eintragen eines innigen Gemenges von Naphtoësäure und Salpeter unter Umrühren in Schwefelsäure und Erhitzen auf freiem Feuer gegen Ende der Reaction. Vf. hat es zweckmässiger gefunden, die β-Naphtoësäure so lange mit 4—5 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 zu kochen, als noch rothe Dämpfe entweichen. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt dann die Mononitronaphtoësäure in kleinen gelben Nadeln, die man durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol alsbald in reinem Zustande erhalten kann. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab 6,32 p. c. N, während die Formel $C_{10}H_6(NO_2)CO_2H$ 6,45 p. c. N verlangt. — Vf. suchte mit reducirenden Agentien daraus die Amidosäure darzustellen. Zu dem Zwecke wurde ein inniges Gemenge der reinen Säuren und fein zertheilten Zinnes in einem Becherglase mit so viel conc. Salzsäure übergossen, dass das feste Gemisch eben von der Flüssigkeit bedeckt wurde. Nach einigen Minuten erfolgte unter starker Erwärmung eine ausnehmend heftige Reaction. Beim Erkalten erstarrt dann die aus Zinnchlorür und dem Reactionsproducte bestehende Masse krystallinisch, die behufs

der Isolirung des letzteren mit kohlens. Ammoniak ausgekocht wurde; aus dem heissen Filtrate schied sich der neue Körper in gelben krystallinischen Flocken aschenfrei aus, die auf dem Filter gesammelt und durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Die Analysen der aus verschiedener Darstellung herrührenden und bei 110° getrockneten Substanz zeigten indessen, dass sie keineswegs die erwartete Amidosäure war. Die erhaltenen Zahlen zeigten, dass sie die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_8NO$ besitzt; aus manchen Gründen glaubt Vf. jedoch, dass die verdoppelte Formel $C_{22}H_{16}N_2O_2$ die richtige ist. In Bezug auf das chemische Verhalten dieses Körpers ist zu bemerken, dass er weder mit Säuren noch mit Basen Verbindungen eingeht und beim Erkalten der heissen Lösungen daraus unverändert krystallisirt; auch wird er aus der heissen wässrigen Lösung durch Metallsalze nicht gefällt. In kaltem Wasser ist er kaum löslich; leichter in heissem, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Aus Wasser krystallisirt er in feinen mikroskopischen biegsamen Nadeln, aus Alkohol in ziemlich langen Prismen. Er schmilzt bei 174° (uncorr.) und erstarrt bei 155° wieder, fängt jedoch schon bei 125° in kleinen Nadeln zu sublimiren an. In conc. Schwefelsäure löst er sich leicht auf und kann durch Zusatz von Wasser daraus gefällt werden. Beim Zusatze einer verdünnten Lösung von saurem chroms. Kalium färbt sich die Schwefelsäure-Lösung dunkelblau, und beim Verdünnen mit Wasser fällt dann ein neuer Körper aus in schmutzig violetten Flocken. Die Entstehung dieses Reductionsproductes aus der β-Mononitronaphtoësäure lässt sich wohl am einfachsten durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2(C_{10}H_6(NO_2)CO_2H) - 6O + 2H = C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup CO - CO \diagdown \\ \\ \diagdown NH_2 \quad NH_2 \diagup \end{matrix}C_{10}H_6$$

Das Studium der Zersetzungsproducte dieses Körpers, mit dessen Untersuchung sich Vf. beschäftigt, wird jedenfalls Aufschluss über die Richtigkeit der hier angenommenen ketonartigen Constitution desselben geben. — Wird die Mononitronaphtoësäure mit gepulvertem Eisen und Essigsäure auf dem Wasserbade digerirt, so ist der Verlauf der Reduction ein sehr ruhiger. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem harzigen Rückstande abfiltrirt und der letztere mit Aether geschüttelt. Der abdestillirte Aether hinterlässt dann genau dasselbe Product, welches durch Behandlung der Mononitrosäure mit Zinn u. Salzsäure erhalten wurde. Schliesslich bemerkt Vf., dass es ihm nicht gelungen ist, durch Einleiten von SH_2 in die heisse ammoniakalische Lösung der Nitrosäure die Amidosäure darzustellen. Die Analyse des in sehr geringer Menge erhaltenen Reductionsproductes ergab Zahlen, die mit der Formel der Azonaphtoësäure übereinstimmen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1020.)

O. Hesse, Bemerkungen über *Hydrochinon* und verwandte Substanzen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1022.)

G. Vogt und **A. Henninger**, Synthese des *Orcins* und einige *Sulphoderivate des Toluols*. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 362; C.-Bl. 1872. 554.)

Aug. Faust, Ueber *Frangulin* und *Frangulinsäure*. Die Rinde des Faulbaumes ist von verschiedenen Forschern untersucht worden. Zuletzt hat Kubly eine Untersuchung veröffentlicht, der zufolge diese Rinde neben Frangulin ein Glykosid, das *Avornin*, enthält, welches sich in Zucker, eine Säure, die er Avorninsäure nennt, und in ein amorphes Harz spalten soll. Vf. hat diese Arbeit nach den Angaben Kubly's wiederholt und gefunden, dass das Avornin nichts anderes ist als unreines Frangulin, und das Spaltungsproduct des Avornins, die Avorninsäure, ist die unten näher zu besprechende Frangulinsäure; ein amorphes Harz tritt bei der Spaltung von reinem Frangulin nicht auf, es war dies nur eine Verunreinigung. *Frangulin* wurde durch Ausziehen der Faulbaumrinde mit Alkohol, theilweises Abdestilliren des Auszuges, Versetzen mit Bleizucker und Abscheidung des Frangulins aus dem Filtrate durch Bleiessig dargestellt. Schliesslich wurde es durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es besitzt die von Casselmann angegebenen Eigenschaften, bildet citronengelbe, unter dem Mikroskope krystallinische Massen, schmilzt bei 226°, wird von Alkalien mit intensiv kirschrother Farbe gelöst und durch Kochen mit Salzsäure in Zucker und Frangulinsäure gespalten. Die Formel ist $C_{20}H_{20}O_{10}$ und die Spaltungsgleichung demnach $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$. — Die *Frangulinsäure*, $C_{14}H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist leicht löslich in heissem und auch noch ziemlich löslich in kaltem Alkohol; aus heissem absoluten Alkohol krystallisirt sie in orangegelben bis braunen Nadeln, die meist sternförmig gruppirt sind. Ihre Farbe fällt bei verschiedenen Darstellungen in verschiedenen Tönen aus, doch wirkt dies weder auf die Zusammensetzung, noch auf den Schmelzpunkt derselben ein. Am reinsten erhält man sie durch Zersetzung ihres Acetylderivates; sie bildet dann orangegelbe Nadeln. Aus 90procentigem Alkohol krystallisirt sie meist in quadratischen, mitunter ausgezackten Tafeln. Eine kalt gesättigte Lösung von Frangulinsäure in absolutem Alkohol hinterlässt bei langsamem Verdunsten die Säure oft in beiden Formen neben einander, als lange Nadeln und als quadratische Tafeln. Der Schmelzpunkt der Frangulinsäure liegt zwischen 252—254°; sie fängt aber schon bei nie-

driger Temperatur an zu sublimiren. Die Frangulinsäure sublimirt mit Hinterlassung von ziemlich viel Kohle. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in kochendem löst sie sich mit röthlicher Farbe auf. In kochender Alaunlösung ist sie ebenfalls unlöslich. Sie löst sich in Kalilauge mit kirschrother Farbe auf, kocht man diese Lösung mit Zinkstaub, so wird sie entfärbt, bei Berührung mit Luft färbt sich die Lösung wieder roth. Beim Ueberleiten über glühenden Zinkstaub wird die Frangulinsäure zu *Anthracen* reducirt; sie ist also ein Derivat des Anthracens. Die Ausbeute an Anthracen ist gering. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag zwischen 195 und 200°. Vf. konnte nur wenig Frangulinsäure zu dieser Reduction opfern und musste deshalb von der vollständigen Reinigung des Kohlenwasserstoffes unzulänglichen Materiales wegen abstehen. Die Frangulinsäure wird aus ihrer ammoniakalischen Lösung durch Chlorbarium roth gefällt; doch ist diese Verbindung unansehnlich, sie wurde deshalb auch nicht untersucht. — *Dibromfrangulinsäure*, $C_{14}H_8Br_2O_4$, wird leicht erhalten, wenn man in die alkoholische Lösung der Frangulinsäure Brom im Ueberschusse einträufelt; sie fällt dann als hellrothes Krystallpulver zu Boden, welches in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist. Sie ist eine hellrothe, sehr leichte Krystallmasse, die unter dem Mikroskope feine kurze Nadeln erkennen lässt. — *Diacetylfrangulinsäure*, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$, entsteht leicht beim Erhitzen von Frangulinsäure mit überschüssigem Chloracetyl in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 150°. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol ist sie rein. Sie löst sich in etwa 300 Thln. kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten desselben fast vollständig wieder aus in messinggelben glänzenden Blättern, die unter dem Mikroskope fast rechtwinkelige vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche darstellen. Sie schmilzt bei 184°. Aetzammoniak lässt sie Anfangs farblos, später tritt unter Rothwerden allmälig Lösung ein. Die Diacetylfrangulins. möchte sich wegen ihrer schweren Löslichkeit in kochendem Alkohol zum guten u. raschen Reinigen der Frangulinsäure sehr eignen. In der That erhält man die Frangulinsäure durch Zersetzung dieses Derivates mit Kalilauge in ihrer hellsten Form. — Es kann hiernach wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Frangulinsäure ein Dihydroxyl-Anthrachinon und so ein isomeres Alizarin ist. Vielleicht wird Frangulinsäure gelegentlich unter den Nebenproducten bei der Darstellung des künstlichen Alizarins gefunden werden. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 229.)

H. Weidel, Zur Kenntniss des *Nicotins*. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 328; C.-Bl. 1872. 534.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Maskelyne u. **Flight**, *Mineralogische Notizen: Isopyr.* Unter diesem Namen finden sich in europäischen Sammlungen einige Mineralien, die in Bezug auf Farbe, Härte, Strich, Bruch, Habitus und chemische Zusammensetzung ganz deutlich von einander differiren, die aber die Gegenwart von opalförmiger Kieselsäure und von Eisenoxydul mit einander gemein haben. Wahrscheinlich stammen die verschiedenen Stücke aus mineralischen Wässern, welche Kieselsäure und kohlens. Eisenoxydul enthielten, her. Das ursprüngliche Specimen, dem Haidinger im Jahre 1827 den Namen Isopyr beilegte und das sich gegenwärtig im Britischen Museum befindet, kommt von St. Just in Cornwall. Es ist pechschwarz mit einigen rothen Flecken, die ihm das Ansehen von Heliotrop geben, besitzt eine Härte von 6,5, spec. Gew. von 2,912, einen muschligen Bruch, blass grüngrauen Strich und beeinflusst ein wenig die Magnetnadel. Die ältere Analyse von Turner (Phil. Mag. **3**. 263) ist nicht ganz richtig, das Fluor entging daselbst der Beachtung und das Verhältniss von Eisenoxyd und -oxydul blieb unbestimmt. Die Analyse der Vff. ergab 14,335 Kieselsäure (unverbunden), 31,818 Kiesels. (verb.), 12,594 Thonerde, 3,026 Eisenoxyd, 15,909 Eisenoxydul, 13,208 Kalk, 1,665 Magnesia, 1,154 Kali, 0,698 Natron, Spur von Lithion, 1,096 Kupferoxyd, 2,278 Fluor, 0,851 Wasser. Die Menge des Fluors ist geringer angegeben als gefunden worden, es geschieht dies, um für den in den Basen eingeschlossenen Sauerstoff Entschädigung zu leisten. — *Percylit.* Unter den selteneren Mineralien des British Museum findet sich ein, nach dem bekannten Metallurgen Percy benanntes, aus Sonora in Mexico stammendes Oxychlorid von Blei und Kupfer, dem der Taufvater, eigenen Analysen zufolge, die Formel $PbCl_2O.CuCl_2O.H_2O$ anwies. Das gegenwärtig beschriebene Specimen kommt von Südafrika und erscheint als kleinkrystallinischer Ueberzug oder als Ader im Vereine mit Vitriolbleierz, Bleispath und Hornsilber. Mit Schwierigkeit konnte ein fragmentarischer Krystall ausgesondert und gemessen werden; die Messung deutete auf ein Rhombendodekaëder, doch gehört der Krystall ohne Zweifel in's reguläre System, wie es sein Verhalten im polarisirten Lichte beweist. Die Analyse einiger sorgfältig ausgewählter Körner gab 22,979 Bleisulphat, 8,979 Silber, 37,640 Blei, 8,782 Kupfer, 13,368 Chlor, 1,394 Kohlensäure, 2,871 Wasser und nicht bestimmt Sauerstoff. Diese Zahlen zeigen, dass das analysirte Muster noch immer Beimengungen fremder Mineralien, namentlich Vitriolbleierz, Cerussit und Hornsilber enthielt. Zieht man von vorstehenden Zahlen die Antheile der genannten Beimengungen ab, so führen die Reste zu Zahlen, welche der Zusammen-

setzung des Percylits entsprechen: 0,295 Blei. 0,277 Kupfer, 0,293 Chlor und 0,319 Wasser. Ein anderes aus Südafrika kommendes, als blauer Ueberzug erscheinendes Mineral hat die folgenden Bestandtheile: 18,824 Kieselsäure (löslich), 9,791 Arsensäure, 11,749 Phosphors., 3,448 Schwefelsäure, 0,997 Kohlensäure, 32,154 Kupferoxyd, 4,359 Eisenoxyd, 2,274 Thonerde, 10,922 Gangstein und 5,412 Wasser (durch Differenz). Es ist wahrscheinlich Atlaserz, vermengt mit zwei Mineralien, das eine aus der Brochantitgruppe, muthmaasslich Langit, das andere ein Kupfer-Arsen-Phosphat. — *Vanadinit.* Das hier angeführte Specimen war von Maskelyne aus einer Kiste, gefüllt mit südafrikanischen Mineralien, herausgeklaubt. Die Krystalle, die durch das lose Umherliegen mit anderen Gesteinen sehr gelitten hatten, aber in besonderer Reinheit sich vorfanden, gaben in der Analyse 78,416, 77,770 Bleioxyd, 19,239, 18,570 Vanadinsäure und 2,56 Chlor. Die zweite Bestimmung der Vanadinsäure wird nach Roscoe mittels Titriren mit Permanganat ausgeführt. Die Säure ist nicht leicht zur niedrigsten Oxydationsstufe zu reduciren, wenn die Lösung unterhalb eines gewissen Concentrationsgrades ist. Hierauf folgt eine genaue Beschreibung der Krystallform des Vanadits. — *Uranglimmer.* Auf einem, Limonit und Quarz enthaltenden, aus der Nachbarschaft von Redruth in Cornwall herkommenden Gangsteine fand sich eine citronengelbe, ziemlich dichte Incrustation, die mit mikroskopisch kleinen grünen Krystallen durchmengt war. Diese letzteren sind ihrem ganzen Ansehen nach Uranphyllit, und dürfte alles durch die Analyse gefundene Kupfer demselben zugeschrieben werden. Die vom Gangsteine losgelöste Kruste war folgendermaassen zusammengesetzt: 4,058 Kupferoxyd, 2,556 Wismuthoxyd, 2,101 Bleioxyd, 62,496 Uranoxyd, 2,412 Kalk, 14,041 Phosphorsäure, 1,181 Arsens., 0,952 Schwefelsäure, 0,215 Wasser (bei 100°) und 10,377 Wasser (über 100°). Zieht man von diesem Resultate 47,85 pro Cent Kupferuranit ab, so bleibt ein Rückstand, welcher einen interessanten Gegenstand für Speculation abgiebt. Immerhin ist die Beschreibung dieses, gleichzeitig Wismuth und Uran im Verein mit Arsenik enthaltenden Gemenges gerechtfertigt, insbesondere, wenn man die neuliche Entdeckung von Walpurgin und Tröverit in der „Weisse Hirsch-Grube" zu Schneeberg in Erinnerung ruft. — *Pisolitisches Eisenerz.* Ein in der Nähe von Llanwerchymedd, Anglesea, gefundenes Specimen hatte folgende Zusammensetzung: 13,917 Kieselsäure (unverb.), 1,799 Kieselsäure (verb.), 11,364 Phosphorsäure, 16,028 Kohlensäure, 10,566 Eisenoxyd, Spur Chromoxyd, 28,946 Eisenoxydul, 12,309 Kalk, 1,914 Magnesia und 4,084 Wasser u. organische Stoffe. Ein anderes Specimen von Prollely, Cornwall, das als Mandel in massivem Gesteine eingeschlossen war, ergab: Unlöslicher Theil: 5,150 Kieselsäure, 6,565 Kieselsäure (verb.), 0,754 Eisenoxyd und Kalk, 0,736 organ Stoffe; löslicher Theil: 11,686 Eisenoxyd, 1,640 Thonerde, 5,408 Eisenoxydul, 37,479 Kalk, Spur Magnesia, 24,415 Phosphorsäure, 0,721 Kohlensäure, 2,484 Wasser, nicht bestimmt Fluor. Das Muttergestein war folgenderweise zusammengesetzt: 11,606 Eisenoxyd, 9,391 Thonerde, 20,861 Eisenoxydul, 1,499 Kalk, 1,012 Phosphorsäure, 9,699 Kohlensäure, 5,993 Wasser, 28,439 unlösliche Theile u. 1,926 organische Stoffe. — *Prasin.* Mehrere Specimina eines in die Pseudomalachitgruppe gehörigen Minerales (von denen einige glänzend, etwas faserig, andere als durchscheinende Hüllen von Krystallen, die daraus verschwunden waren, erschienen), wurden der Analyse unterworfen und erwiesen sich da als Prasin oder Ehlit, d. h. Pseudomalachit mit zwei Kupferoxydhydrat und ein Wasser; der normale Pseudomalachit hat nach Rammelsberg drei Kupferoxydhydrat. (Ber Chem. Ges. **5**. 99.)

O. Völker, Analyse eines neuen Minerales, des *Syngenits* aus Kalusz. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 358; C.-Bl. 1872. 535.)

Fr. Kottal, Analyse des *Epidots* aus dem Untersulzbachthale in Salzburg. Die prachtvollen Epidotkrystalle, welche auf der Knappenwand im obersten Theile des Untersulzbachthales im Pinzgau (Salzburg) erst vor kurzer Zeit gefunden wurden, haben die Aufmerksamkeit der Mineralogen in hohem Grade auf sich gezogen; auch sind bereits zwei Analysen derselben von Drasche und von Rammelsberg ausgeführt worden. Da indessen diese Analysen nur wenig unter einander stimmen, schien eine dritte Analyse immer noch von Interesse. Die schönen durchsichtigen Krystalle, welche das Material zur vorliegenden, in Lieben's Laboratorium ausgeführten Untersuchung abgaben, hat Vf. durch v. Zepharovich erhalten. Ihr spec. Gew. betrug 3,51. Die Analyse ergab im Mittel 37,00 SiO_2, 22,10 Al_2O_3, 13,80 Fe_2O_3, 0,33 FeO, 25,15 CaO, 0,03 MgO, 0.26 H_2O. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 360.)

C. Ludwig, Ueber die *chemische Formel des Epidots*. Rammelsberg stellt in seinem Handbuche der Mineralchemie für den Epidot die Formel $Si_9Al_8Ca_6O_{36}$ auf und sucht dieselbe durch die Resultate einer neuerlich ausgeführten Analyse (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1872. 69) des Sulzbacher Epidots zu stützen. Tschermak hat dagegen zuerst in seiner bekannten Arbeit über die Feldspathe (die Feldspathgruppe, Ber. d. Wien. Akad. **50**. 585) die Zusammensetzung des Epidots durch die Formel $Si_6Al_6Ca_4H_2O_{26}$ ausgedrückt, und auch Kenngott (Jahrb. f. Mineral. 1871. 449) ist durch sorgfältige Berechnung und Vergleichung der Resultate aller bis dahin vorliegenden brauchbaren Analysen des Epidots zu der letzteren Formel gelangt. Um zu entscheiden, welche von den beiden Formeln richtig ist, hat Vf. eine neue Untersuchung des Epidots an einem vollständig reinen, von allen fremden Einschüssen freien Materiale vorgenommen, wie es in den schönen Krystallen von Sulzbach

vorliegt. Vf. ist zu dem Resultate gelangt, dass die von TSCHERMAK und KENNGOTT für den Epidot aufgestellte Formel richtig, die Rammelsberg'sche Formel dagegen zu verwerfen ist. Die Epidote sind als Mischungen der beiden isomorphen Bestandtheile $Si_6Al_6Ca_4H_2O_{26}$ (Aluminiumepidot) und $Si_6Fe_6Ca_4H_2O_{26}$ (Eisenepidot) zu betrachten. Rechnet man die procentische Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen, so lässt sich mit derselben eine Tabelle für die verschiedenen Epidotmischungen entwerfen, deren Zahlen mit den Ergebnissen einer Analyse direct vergleichbar sind. Vf. giebt zuerst die procentische Zusammensetzung von Eisen- und Aluminiumepidot und theilt dann eine Tabelle mit, aus der man die Werthe der einzelnen Bestandtheile für Epidotmischungen auffinden kann, die von 1 bis 45 p. c. Eisenepidot enthalten. Mit Hülfe dieser Tabelle ist Vf. dann in der Lage, zu zeigen, wie die Mehrzahl der älteren Epidotanalysen sich der Tschermak-Kenngott'schen Formel anschliesst. Vf. verwendet hierzu 24 der vorliegenden älteren Analysen von verschiedenen Forschern und findet, dass die Resultate derselben ebenfalls zu der Formel $Si_6Al_6Ca_4H_2O_{26}$ führen. RAMMELSBERG hat in seiner letzten Arbeit über den Sulzbacher Epidot die Angabe gemacht, dass beim Glühen dieses Minerales ein Theil des Eisenoxydes in Eisenoxydul verwandelt werde; diese Reduction ist indess gewiss nur äusseren Einflüssen, etwa der Wirkung der Flammengase, zuzuschreiben, was durch folgenden Versuch bewiesen wird: Von einem Epidotkrystalle, dessen Material im ungeglühten Zustande einen Gehalt von 0,92 p. c. Eisenoxydul ergab, wurde ein Theil im Platinrohre geglüht und während des Glühens, sowie nach Beendigung desselben bis zum Erkalten ein Strom von reinem Stickstoff durch das Rohr geleitet, das so behandelte Mineral wurde dann im zugeschmolzenen Glasrohre, in welchem selbstverständlich die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen; die sodann vorgenommene Eisenoxydulbestimmung ergab 0,96 p. c. (auf die ungeglühte Substanz berechnet). (Ann. Chem. Pharm. **165.** 217.)

F. Wöhler, Nachträgliche Bemerkung über das *Meteoreisen von Ovifak*. Von dem merkwürdigen Eisen von Ovifak in Grönland ist auch von DAUBRÉE eine Analyse gemacht und mit sehr interessanten Bemerkungen über die Natur und den Ursprung dieses Eisens (C.-Bl. 1872. 521) mitgetheilt worden. Er hat den ungewöhnlichen Sauerstoffgehalt desselben bestätigt, d. h. bestätigt, dass es einen grossen Theil des Eisens im oxydirten Zustande enthält; aber in Betreff der quantitativen Verhältnisse weichen seine Resultate von den vom Vf. gefundenen, namentlich in den Zahlen für den Eisengehalt, so sehr ab, dass diese Abweichung weder auf Seiten D's., noch auf des Vf's. Seite in einer fehlerhaften Bestimmung ihren Grund haben kann. Sie ist aber einfach daraus zu erklären, dass D. und W. zwei verschiedene Eisen zur Analyse genommen haben. Schon NORDENSKIÖLD macht auf die verschiedene Beschaffenheit der bei Ovifak gefundenen Eisenstücke aufmerksam, und DAUBRÉE selbst unterscheidet drei Arten, die er mit 1, 2 und 3 bezeichnet. Zu seiner vollständigen Analyse diente das Eisen Nr. 1, das er als metallglänzend, sehr dunkelgrau, fast schwarz beschreibt. Den gesammten Eisengehalt in diesem fand er zu 71 p. c. Von dem Eisen Nr. 2, in welchem er nicht alle Bestandtheile bestimmt zu haben scheint, sagt er, es sei metallglänzend und hellgrau und enthalte 82 p. c. Eisen. Dieses scheint das von W. analysirte Eisen zu sein, von dem dieser angab, es sei vollkommen metallglänzend, von grauer Eisenfarbe, halb blättrigem, halb feinkörnigem Bruche, an der Luft vollkommen unveränderlich und enthalte 80,64 p. c. Eisen. Sein spec. Gew., das von DAUBRÉE leider nicht angegeben ist, fand Vf. = 5,82 bei + 20°C. Es versteht sich, dass schon in Folge des ungleich eingesprengten Schwefeleisens in einer und derselben Eisenart die Mengen der Bestandtheile etwas variiren müssen. Auffallend bleibt es, dass, während nach DAUBRÉE's Beobachtung eine frisch geschnittene Fläche dieses Eisens Nr. 2 schon nach wenigen Tagen feucht zu werden und zu rosten anfängt, das von W. analysirte, fast pfundschwere Stück noch jetzt, seit einem Jahre offen liegend, ganz unverändert geblieben ist und weder seinen Glanz verloren noch Eisenchlorür ausgeschwitzt hat. (Ann. Chem. Pharm. **165.** 313.)

7. Analytische Chemie.

Rich. Maly, Zur *Bestimmung der Harnsäure*. Vf. theilt zunächst Versuche mit, welche mit Bezug auf frühere Arbeiten von SALKOWSKI und SCHWANERT (C.-Bl. 1872. 379. 426. 587. 610) über den genannten Gegenstand ausgeführt worden sind und knüpft daran Mittheilungen über die Natur derjenigen Substanz, welche durch ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von viel überschüssigem Ammon aus harnsäurehaltigen Flüssigkeiten gefällt wird. Versetzt man eine verdünnte, mehr weniger freies Ammoniak enthaltende Harnsäurelösung mit ammoniakalischer Silberlösung, so bleibt sie klar; es entsteht gar kein Niederschlag, erst bei längerem Stehen oder Erwärmen tritt durch Reduction eine graue oder schwarzbraune Trübung ein. Wird hingegen zur Lösung des harnsauren Alkalis salpetersaures Silber ohne Ammoniak hinzugefügt, so entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag, wie bei der Schiff'schen Harnsäureprobe. Daraus geht hervor, dass der unter den genannten Bedingungen im Harne bei Ausführung der Salkowski'schen Fällung ent-

stehende flockige Niederschlag kein harns. Silber sein kann, denn dieses ist bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak löslich; folgende Reactionen zeigen, dass er vielmehr eine Doppelverbindung von harns. Silber mit harns. Alkali (oder Erdalkali) ist. Bringt man zu dem klaren Gemische von harns. Ammon und ammoniakalischer Silberlösung einige Tropfen salpeters. Kali oder Natron, oder auch Salmiak-, Kochsalz-, Glaubersalzlösung oder Magnesiamischung etc., so entsteht sofort (überschüssiges Ammoniak vorausgesetzt) ein in allen Fällen gleich aussehender, leichter, grossflockiger bis gelatinöser weisser Niederschlag, der sich nach einiger Zeit absetzt, dann meist schmutzigweiss oder gelblich erscheint und fast alle Harnsäure enthält. Dieselbe Fällung erscheint, wenn man aus einer harnsäurehaltigen Flüssigkeit die Harnsäure wie gewöhnlich mit starker Salzsäure ausfällt, nach 24 oder 48 Stunden filtrirt und das nun ammoniakalisch gemachte Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung und einigen Tropfen von einer Lösung der oben genannten Salze versetzt. Letzterer Zusatz ist hier meist nicht nöthig, da schon durch das Absättigen der freien Salzsäure genug Salze in der Flüssigkeit sind, ebenso dann nicht, wenn vorher die Lösung bereits ein Kali-, Natron-, Magnesiasalz etc. enthält. Dieser Fall trifft aber beim Harne immer zu. Die Darstellung und Analyse grösserer Mengen dieses Niederschlages war nicht ganz glatt und ohne Schwierigkeit auszuführen, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, die zwar nicht so gross ist, wie bei dem aus Harn gefällten Körper, aber doch immer eine Dunkelfärbung bedingt. Auch ein anhaltendes Waschen verträgt der Niederschlag nicht und wird er auf einmal mit viel Wasser übergossen, so tritt sichtlich Zersetzung ein, er wird fein pulvrig und geht oft ganz durchs Filter. Er wurde deshalb nur mit kleinen Wassermengen gewaschen, zwischen dicken Papierlagen gepresst und im Vacuum getrocknet, stellte dann schwere klingende Stücke von braunem Glanze dar, nicht ganz ohne eingetretene Reduction, aber doch ausreichend rein, um durch die Analyse ihn als ein Silberdoppelsalz zu erkennen. Etwa 3 Liter einer Lösung von Harnsäure in Ammoniak wurden mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt und mit Gypswasser der Niederschlag hervorgerufen. Letzterer war schmutzigweiss, flockig, und stellte trocken bronceartig glänzende spröde Stücke dar. Zur Analyse wurde er wie die folgenden in verdünnter Salpetersäure gelöst, was, durch Erwärmen unterstützt, unter Gasentwickelung und Zersetzung der Harnsäure leicht stattfindet, verdünnt das Silber mit Salpetersäure und im Filtrate wird der Kalk mit Oxalsäure und Ammon gefällt. Er enthält 36,3 p. c. Silber und 4,4 p. c. Calcium, während ein Doppelsalz von *harns. Silbercalcium* ($C_5H_2AgCaN_4O_3$) 36,7 p. c. Ag und 6,7 p. c. Ca verlangt. Eine kleine Menge Kalk war durch Ammonium vertreten. — *Harnsaures Silberkalium.* Eine Lösung von Harnsäure in Ammon wurde mit ammoniakalischer Silberlösung und dann mit Salpeterlösung versetzt. Niederschlag flockig-schleimig weiss, schrumpft ungemein stark beim Trocknen und sieht dann wie der vorige aus. Es enthält 46,27 p. c. Ag, 3,40 p. c. K und ist also ein sehr silberreiches Urat, das beiläufig einer Doppelverbindung von harns. Silber mit harns. Silberkalium: $C_5H_2Ag_2N_4O_3 + C_6H_2AgKN_4O_3$ entspricht, welche 46,6 p. c. Ag und 5,6 K verlangt. Eine kleine Menge Kalium war auch hier durch Ammonium ersetzt, das beim Uebergiessen der getrockneten Verbindung mit verdünnter kalter Natronlauge leicht nachgewiesen wurde. Direct bestimmt wurde das Ammoniak in folgendem Niederschlage. — *Harnsaures Silbermagnesium.* Giesst man zu einer ammoniakalischen Harnsäurelösung Magnesiamischung, so fällt (wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt) ein weisser Niederschlag von harns. Magnesia; das klare Filtrat davon giebt dann auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung noch einen reichlichen flockig-schleimigen Niederschlag. Er hielt das Aussüssen besser aus als die übrigen, wurde aber dann noch beim Trocknen im Vacuum dunkelfarbig. Er enthielt 34,0 Grm. Silber, 2,84 Grm. Magnesium und 1,59 p. c. Ammonium, war demnach ein Gemenge von harns. Silbermagnesium und harns. Silberammonium. — *Harnsaures Silberammonium.* Es ist schon erwähnt, dass die Lösung von Harnsäure in Ammoniak nach Silberzusatz auch durch Salmiak in gleicher Weise, wie mit Salpeter etc. gefällt wird. Dieser Niederschlag enthält getrocknet sehr viel Ammoniak u. ist im Wesentlichen ein Gemenge von harnsaurem Ammonium; aber er hält auch noch immer einen Rest Chlor, so dass er beim Auflösen in Salpetersäure etwas Chlorsilber zurücklässt. Da es sich übrigens nicht darum gehandelt hat, derlei Verbindungen genauer zu beschreiben, sondern nur zu sehen, woraus diese Niederschläge bestehen, deren Salkowski sich bediente, die in Lösung nach der Salzsäurefällung gebliebene Harnsäure wieder zu gewinnen, so hat Vf. die genannten Versuche für genügend befunden. Es wären danach folgende Punkte hervorzuheben: 1. Harnsaures Silber scheint ein für sich nicht existenzfähiger Körper zu sein. 2. In viel freiem Ammoniak ist Harnsäure zugleich mit Silberoxyd als klare Flüssigkeit löslich, wenn andere Salze darin nur in kleiner Menge sich vorfinden. 3. Bei Gegenwart von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden und freiem Ammoniak giebt die Harnsäure mit Silber in verschiedenen Verhältnissen Doppelsalze, die weiss, gelatinös-flockig und sehr schwer (viel schwerer als freie Harnsäure) löslich sind. Sie sind vorzüglich geeignet, kleinere Mengen Harnsäure, welche durch Salzsäure nicht mehr ausgefällt werden, auszufällen und nachzuweisen. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 315.)

Ueber die Vertheilung des Kohlenstoffes im Bessemerstahle,

von

EDUARD BELANI.

Unter der Bezeichnung Bessemerstahl versteht Vf. hier speciell nicht dasjenige Material, das der wissenschaftlich untersuchende Chemiker zu seinen Arbeiten verwenden würde, sondern die für technische Zwecke gebräuchliche Walz- u. Schmiedewaare. Wenn man den rohen Ingot als eine ziemlich homogene Masse ansieht, da die Kohlenstoffgehalte und specifischen Gewichte von verschiedenen Theilen desselben annähernd gleich sind, so erscheint dagegen die aus demselben dargestellte Walzwaare durchaus anderer Natur. Nimmt man sauber hergestellte Profile von Bessemerstahl-Walzwaaren und setzt dieselben der Einwirkung von verdünnten mineralischen Säuren aus, so beobachtet man an ihnen eine eigenthümliche Erscheinung. Dieselben zeigen an verschiedenen Stellen eine verschieden starke Einwirkung der Säure. Die mittleren Partien, der Kern des Profiles, ist weitaus stärker angegriffen, als die äusseren Partien, der Rand, und mit einem schwarzen Staube bedeckt, der sich leicht herunter waschen lässt. Durch diesen ungleichmässigen Angriff der Säure entstehen nun Figuren, die bei Profilen einer und derselben Gattung mit grosser Regelmässigkeit der Zeichnung auftreten.

Um einen Aufschluss über dieses eigenthümliche Verhalten des Stahles gegen die Säure zu erlangen, wurde im Laboratorium der Staatseisenbahn-Gesellschaft in Oravitza von dem dortigen Chemiker ALFRED v. MADERSPACH eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, worüber derselbe folgenden Bericht erstattet hat:

„Das für Eisenschienen übliche Verfahren des Anätzens der blanken Profilfläche mit mässig verdünnter Salzsäure, auch auf Objecte angewendet, welche aus Bessemerstahl hergestellt sind, zeigt, dass auch letzterer nicht vollkommen homogener Zusammensetzung ist, indem die Querschnitte verschieden stark von den angewendeten Säuren angegriffen werden. Beauftragt, die Ursache dieser ungleichen Anätzung zu ermitteln, wurde eine Serie Stahlproben von Reschitza bezogen, geätzt und von einigen scharf markirten Stücken in der Weise Spähne ausgebohrt, dass immer je eine Probe von den schwächer und eine von den stärker geätzten Partien desselben Objectes entnommen wurde.

Während des Aetzens selbst sieht man immer die sich stärker ätzenden Partien zuerst von der Säure angegriffen werden, ferner findet neben Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffgas-Entwickelung auch Abscheidung von Kohlenstoff-Partikelchen Statt. Diese Kohlenstoff-Abscheidungen sind jedoch nicht etwa ausschliesslich Graphit, sondern gehören zum grösseren Theile dem leicht verbrennlichen, chemisch gebundenen Kohlenstoffe an. Wirklicher Graphit ist nur in ganz geringer Menge nachweisbar. Bei Betrachtung der geätzten Stahlproben ist vor Allem in die Augen springend der auffallende Unterschied zwischen gewalzter und geschmiedeter Waare, zu welch letzterer auch die Tyres gezählt werden müssen.

Erstere zeigt immer einen grossen, stark geätzten Kern mit einem schmalen, viel weniger angegriffenen Rande, wo hingegen bei letzterer, ganz unregelmässig in einander gemengt, die stärker und schwächer geätzten Partien hervortreten.

Da sich aus dem blossen Verhalten der Stahlproben, gegenüber dem Einflusse von Säuren wohl manche Combination aufstellen, jedoch ohne eingehendere Untersuchung schwer begründen lässt, so sah man sich veranlasst, die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in den schwächer und stärker geätzten Partien desselben Profiles vorzunehmen, da derselbe als der beweglichste, am leichtesten modificirbare Bestandtheil des Stahles den besten Anhaltspunkt zu einer Aufklärung abgeben kann.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes wurde die Ullgren'sche Methode (Verbrennung mit Chromsäure) angewendet. Man untersuchte nachstehende Profile und erhielt dabei an Kohlenstoff:

Im Mittel aus je zwei Analysen	C-Gehalt des schwach geätzten Theiles	C-Gehalt des stark geätzten Theiles	Differenz
	in Procenten		
Staatsbahnschiene, schweres Profil Charg. Nr. 165	0,2863	0,1432	0,1431
Quadratstahl 2" „ „ 218	0,2285	0,1841	0,0444
ditto 3" „ „ 223	0,1704	0,1261	0,0443
Wechselschienen-profil „ „ 256	0,1977	0,1227	0,0750
Theissbahnschiene „ „ 275	0,1738	0,1193	0,0545
Staatsbahnschiene, leichtes Profil „ „ 522	0,3102	0,2147	0,0955

Aus vorstehenden Kohlenstoffbestimmungen ist ersichtlich, dass die dunkleren, d. i. die stärker angegriffenen Partien, immer, wenn auch wechselnd, kohlenstoffärmer sind, als die helleren, schwächer geätzten Partien desselben Probestückes. Nun kann und wird sich wahrscheinlich kein bestimmtes Durchschnittsverhältniss ergeben, da es wesentlich von der Probenahme abhängt, zu welchen Haltdifferenzen man gelangt. Offenbar hängt jedoch das Angegriffenwerden durch die Säure immer von dem Kohlenstoffgehalte ab, so dass die kohlenstoffärmsten Partien am raschesten, die kohlenstoffreichsten dagegen langsamer angeätzt werden. Dies zugegeben, kann man schon aus dem blossen Aetzen auf das Material schliessen und ist bemerkbar, dass die Profile geschmiedeter Waare viel homogener sind, als solche gewalzter. Nun wären noch die veranlassenden Ursachen dieser Erscheinungen abzuleiten, dies kann jedoch aus den vorliegenden Untersuchungen nur mit grosser Reserve geschehen, da vor Allem zu constatiren wäre, wie das Rohmaterial selbst und die Profile sich in den verschiedenen Fabricationsstadien (beim Passiren der verschiedenen Walzencaliber) verhalten. Wir können daher nur mit allem Vorbehalte folgende Ansicht aufstellen: Es muss angenommen werden, dass der Rohstahl viel homogener ist, als die gewalzten Waaren, wie dies aus den geschmiedeten Stücken schon ersichtlich; ferner, dass die auffallende Regelmässigkeit in den Aetzfiguren der Profile gewalzter Waaren hauptsächlich deren speciellen Fabricationsweise zugeschrieben werden muss, wobei wesentlich physikalische Momente Einfluss nehmend sind, nämlich durch raschere Abkühlung, wie stärkere Pressung werden die äusseren Partien krystallinischer und dichter, während die inneren Theile mehr sehnig und lockerer bleiben, wodurch schon allein ein etwas höherer Kohlenstoffgehalt eintreten könnte. Dazu mag vielleicht auch noch eine Art Wanderung (Transfusion) des Kohlenstoffes nach der Peripherie des im Zustande der Glühhitze befindlichen Materiales kommen."

Dieses sonderbare Verhalten des Stahles gegen die Säure liess den Vf. Anfangs eine blosse Härtung des Materiales im nassen Caliber vermuthen, und Versuche, in dieser Richtung durchgeführt, schienen auch diese Ansicht zu bestätigen, bis eine Bestimmung der specifischen Gewichte der ungleichen Partien zeigte, dass man es nicht mit blosser Härtung zu thun hat, sondern dass in Folge der Druckverhältnisse in den einzelnen Calibern eine grössere oder geringere Verdichtung des Materiales erfolgt war.

Um diese stärkere Compression der peripherischen Theile zu constatiren, liess der Vf. aus den verschieden geätzten Theilen einer Stahlschiene Stücke in der Grösse eines Cubikcentimeters herauszuschneiden und bestimmte deren spec. Gewichte. Und zwar wurden sie entnommen:

1. Aus dem stark geätzten Theile des Kopfes der Schiene.
2. Aus dem Stege zu gleichen Theilen stark und schwach geätzt.
3. Aus dem Fusse derselben, wo er am wenigsten geätzt war.

Um zugleich einen Vergleich in der Dichtigkeit zwischen der Walzwaare und dem rohen Ingot zu finden, wurde ein Block derselben Charge gebrochen und ebenfalls zwei Proben genommen, eine vom Rand, eine aus der Mitte und die specifischen Gewichte bestimmt. Die Resultate waren folgende:

Roher Ingot Mitte = 7,8860
Rand = 7,8851 also nahezu gleich

Stahlschiene ad 1 = 7,8802
ad 2 = 7,9828
ad 3 = 8,4080.

Diese Unterschiede in den spec. Gewichten dürften wohl den Beweis liefern, dass man es mit einem Materiale von ungleicher Dichtigkeit zu thun hat. Ob die variablen Kohlenstoffgehalte eine Consequenz dieser verschiedenen Dichte sind, dies zu erklären, dürfte schwer fallen. Vf. nimmt sich durchaus nicht vor, dies zu versuchen, sondern er will nur die analogen Erscheinungen bei einem ähnlichen Materiale hervorheben.

Karsten, der die Beziehungen des Kohlenstoffes zum Eisen zuerst erkannt u. sich am meisten damit beschäftigt hat, sagt in seinem Werke:

„Behandelt man gehärteten Stahl mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so bedeckt er sich nach längerer Zeit mit einem schwarzen Staube, welcher, wenn er isolirt wird, weder vom Magneten gezogen, noch einen Rückstand beim Verbrennen hinterlässt, also reine Kohle ist, die mit dem Eisen chemisch verbunden war. Im weichen Stahle ist die Kohle ebenfalls chemisch gebunden, allein ihr Verhältniss zum Eisen ist ein anderes wie im gehärteten Stahle. Wenn man diesen Stahl mit verdünnter Säure behandelt, so bleibt ein schwarzer Rückstand von graphitischem Aussehen. Diese kleinen graphitartigen Schüppchen werden, nachdem sie gesüsst u. getrocknet sind, vom Magneten lebhaft angezogen und hinterlassen beim Glühen an der Luft 80—95 p. c. Fe_2O_3. Ihre Zusammensetzung ist nie constant. Behandelt man sie längere Zeit mit Säure, so bleibt Kohle zurück und Eisen befindet sich in Lösung. Man sieht daraus, dass diese schwarze Masse eine Verbindung von Eisen mit Kohle, ein Eisencarburet ist.“

Von dieser Verbindung, die Karsten ein Polycarburet nennt, heisst es in der Uebersetzung und Bearbeitung der Eisenhüttenkunde von Prag:

„Das angenommene Polycarburet, welches sich im festen Eisen befindet, kann durch Rothgluth zerstört werden und bei plötzlicher Abkühlung sich mit dem Eisen zu einer homogenen metallischen Masse verbinden. Das Polycarburet kann wieder umgekehrt gebildet werden, wenn diese Masse wieder zur Rothgluth erhitzt und dann langsam abgekühlt wird.“

Weiter unten heisst es:

„Karsten überzeugte sich, dass graues Roheisen, das langsam erkaltet war, auch dann in der Mitte des Gussstückes immer weniger Kohle enthält, als zunächst an den äusseren Flächen, aber mehr Graphit und dass die Polycarburete der beiden Roheisenarten verschieden zusammengesetzt sind. Das Roheisen von den Rändern enthält ausser Graphit Polycarburete, welche dem weissen Roheisen und harten Stahle eigenthümlich sind, während die Carburete des Kernes denen von geglühtem weissen Roheisen und weich gemachtem Stahle gleichen. Die Verschiedenheit in der Constitution der Polycarburete aus der inneren und äusseren Masse des Eisens giebt Aufschluss über die variablen Mengen Kohlenstoff und wird erklärlich durch die länger fortgesetzte Einwirkung der erhöhten Temperatur auf den inneren Eisenkern; aber auch diese Verschiedenheit zeigt das Streben der Kohle, sich vom Eisen zu trennen. Graues Roheisen mit 7,1839 spec. Gew. und 4,0281 Gesammtkohlenstoff wurde umgeschmolzen und in eine dicke eiserne Schale gegossen. Der 1″ starke abgeschreckte Rand hatte 7,5467 spec. Gew. und 5,0929 chemisch gebundenes C. Der innere Kern zeigte 7,1753 spec. Gew. und 3,8047 Gesammtkohle, wovon 3,1941 Graphit und 0,6103 chemisch gebunden waren.“

Die analogen Erscheinungen zwischen grauem Roheisen und Stahl, zwei Materialien, die einander nicht so ungeheuer ferne stehen, lassen die Vermuthung aufkommen, dass bei beiden die veranlassende Ursache dieselbe ist. Bei dem ersten findet eine Concentrirung der Kohle gegen die Peripherie durch das Abschrecken Statt, beim zweiten durch stärkere Compression.

Es ist anzunehmen, dass bei der plötzlichen Abkühlung eine grosse Kraft thätig wird, die die einzelnen Moleküle fest an einander presst. Es ist damit nicht gesagt, dass der gehärtete Stahl dadurch dichter wird. Im Gegentheil, Versuche haben bewiesen, dass das spec. Gew. mit der Härtung sinkt. Die Probe vom rohen Ingot hatte ein spec. Gew. von 7,8860 ungehärtet. Im Platintiegel unter Luftabschluss zur Rothgluth erhitzt und gehärtet, zeigte sie 7,8560 spec. Gew. — Differenz also 0,03. Dieses zu erklären, dürfte nicht schwer fallen. Die durch die Kraft der Wärme auseinander getriebenen Moleküle werden durch das plötzliche Abkühlen in ihrer Stellung fixirt. Damit ist aber durchaus nicht der Druck ausgeschlossen, der sie stärker wie vorher zusammenhält, ohne indessen so stark zu sein, um die plötzlich

starr gewordene Masse auf ein kleineres Volumen zu bringen. Dass wirklich ein kräftiger Druck vorhanden ist, bemerkt man an der Sprödigkeit und Elasticität des gehärteten Stahles, die beide durch die darin herrschende Spannung erzeugt wurden, und diese sogen. Spannung ist eine Aeusserung der durch das Contractionsbestreben erzeugten und gleichsam gebundenen Kraft, die bei jedem mechanischen Einflusse von aussen an dem Verhalten des gehärteten Stahles kenntlich wird. Wenn man nun dieselbe plötzliche Kraft, die bei der Härtung stattfindet, auf andere Weise erzeugt, z. B. durch den Schlag eines schweren Hammers oder durch eine grosse Druckerhöhung im Walzencylinder, so sollte sie wohl eine ähnliche Wirkung auf den Verbindungszustand der Kohle äussern. Und es scheint in der That der Fall zu sein. Stücke, die durch Schmieden erzeugt sind, weisen beim Aetzen mit Säure keine nennenswerthe Zeichnung auf, nur hier und da dunklere Flecken, je nachdem sie mehr oder weniger durchgearbeitet sind, im Ganzen zeigen sie das Verhalten wie der lichte Rand der Walzwaarenprofile, d. i. ein Verhalten wie gehärteter Stahl.

Gerade so wie die durch das Contractionsbestreben erzeugte Kraft wirkt der Schlag des schweren Dampfhammers zerstörend auf das Polycarburet, dessen Kohle sich gleichmässig mit dem Gesammteisen verbindet.

Vf. ist überzeugt, dass zwei unter gleichen Verhältnissen gewalzte und geschmiedete Stahlstangen derselben Härtenummer dieselben Mengen Kohlenstoff besitzen, ebenso wie graues Roheisen beim Abschrecken keinen Kohlenstoff abgiebt. Erwiesen jedoch ist es bei beiden Materialien, dass bei einer theilweisen Verdichtung derselben eine Concentrirung des Kohlenstoffes in den verdichteten Theilen stattfindet. Wie und warum dies geschieht, das Bestreben der Kohle sich vom Eisen zu trennen, näher zu erklären, dürfte wohl noch mehr in den Bereich der Hypothesen fallen, als die Theorie der Modification der Kohlenstoffverbindung im Stahle. (Oesterr. Ztschr. 21. 9.)

Ueber den Stickstoff der Eiweisskörper,

von

Nasse.

Der Vf. theilt die Resultate der Anfänge einer Untersuchung mit, die es sich zur Aufgabe gestellt, die Kenntniss der inneren Eigenschaften der Eiweisskörper, der Lagerung der Atome im Eiweissmoleküle zu erweitern. Es handelt sich dabei zunächst um die Bindungsweise des Stickstoffes, von welchem man aus früheren Untersuchungen bereits im Allgemeinen weiss, dass bei der Einwirkung von Alkalien ein Theil leicht in Form von Ammoniak abgeschieden wird. Vorläufige Versuche, angestellt mit gekochtem Hühnereiweisse sowie mit gereinigtem Leime (Gelatine) hatten nun ergeben, dass, wenn die genannten Stoffe mit Barythydrat gekocht werden, ein Theil des Stickstoffes, und zwar bei dem Eiweisse eine fast doppelt so grosse Menge als bei dem Leime, sehr rasch in Form von Ammoniak ausgetrieben wird, dann aber die Ammoniak-Ausscheidung sich sehr verlangsamt. Die Curve der Stickstoff-Ausscheidung auf die Zeit als Abscisse bezogen, steigt also Anfangs sehr rasch, dann aber sehr allmälig. Konnte man den Wendepunkt der Curve genau bestimmen, so liessen sich dadurch offenbar zunächst zwei verschiedene Bindungsweisen des Stickstoffes in den Eiweisssubstanzen unterscheiden, und weiter verschiedene Eiweisskörper in Beziehung auf das bei ihnen obwaltende Verhältniss von locker zu fest gebundenem Stickstoffe vergleichen. Nun war einerseits freilich von vornherein nicht zu erwarten, dass der Wendepunkt der Curve wirklich ein scharf ausgeprägter „ausgezeichneter" Punkt wäre, da ja die Zersetzung der leichter

angreifbaren stickstoffhaltigen Atomcomplexe nicht mit einem Schlage aufhören konnte, und die Einwirkung des Barythydrates auf schwerer angreifbare ebenfalls allmälig beginnen musste. Andererseits war aber auch, wenngleich die Ammoniak-Ausscheidung ceteris paribus eine Function der Zeit, d. i. der Dauer der Einwirkung des Barythydrates ist, keine absolute Zeitangabe für den Eintritt der Wendung der Curve möglich, da aller Vorsicht ungeachtet die Einwirkung des Barythydrates bei den verschiedenen Versuchen niemals ganz gleichartig gemacht werden konnte, hauptsächlich weil zumal bei den über einen oder mehrere Tage sich erstreckenden Versuchen die Temperatur constant zu erhalten unmöglich war. Wollte man trotzdem verschiedene Eiweisskörper in Beziehung auf das mit Q bezeichnete Verhältniss des in Form von Ammoniak ausgeschiedenen Stickstoffes zu dem Gesammtstickstoffe mit einander vergleichen, so machte man wohl verhältnissmässig den kleinsten Fehler, wenn man einen Abschnitt aus dem bereits weniger steil ansteigenden Theile der Curve, natürlich möglichst dicht hinter der besprochenen Knickung der Curve liegend, wählte. Freilich musste dadurch Q stets zu hoch ausfallen. Zum Vergleiche wurde bei der Ausführung das Mittel aus den freilich oft sehr von einander abweichenden Werthen genommen, die man erhält, wenn 40 bis 60 Stunden lang Barythydrat eingewirkt hat. Es wurden also die betreffenden Stoffe bis dahin mit Barythydrat und Wasser, und zwar ungefähr immer 1 Grm. der Eiweisskörper mit 20 Grm. Barythydrat und 200 C.-C. Wasser in einer Retorte erhitzt, jedoch nur in so gelindem Sieden erhalten, dass das verdunstende Wasser sich in dem schwach aufwärts gerichteten Halse der Retorte wieder verdichten und zurückfliessen konnte. Zum Schlusse wurde dann durch stärkeres Erhitzen im Laufe von 2 bis 3 Stunden das inzwischen gebildete Ammoniak mit etwa der Hälfte oder zwei Dritteln des in der Retorte enthaltenen Wassers abdestillirt und in den natürlich schon vorher mit der Retorte verbundenen, mit einer gemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure gefüllten Vorlagen aufgefangen.

Nachdem durch einen Vorversuch die für die Darstellung der verschiedenen Eiweisskörper wichtige Thatsache festgestellt war, das Q sich bei Gerinnung der Eiweisskörper nicht verändere, wurden folgende Eiweisspräparate zur Untersuchung benutzt. Bei jeder Substanz ist, so weit dies nöthig, kurz die Weise der Gewinnung angegeben. Diejenigen Eiweissstoffe, welche Syntonine sind, sind als solche bezeichnet, und zwar noch mit dem Zusatze A, B oder B′, je nachdem dieselben durch Salzsäure von 0,4 p. c. aus dem vorher nicht coagulirten Stoffe (A-Syntonine) oder durch rauchende Salzsäure entweder wieder aus dem rohen (B-Syntonine) oder aus dem vorher durch Erhitzen coagulirten (B′-Syntonine) erhalten wurden.

1. *Präparate aus Eieralbumin.* Eieralbumin I, käufliches Hühnereiweiss mit Alkohol u. Aether ausgezogen. Eieralbumin II, dasselbe Präparat ohne Behandlung mit Alkohol und Aether. Eieralbumin III, A-Syntonin. Eieralbumin IV, B-Syntonin. Eieralbumin V, B′-Syntonin.

2. *Präparate aus käuflichem Blutalbumin.* Blutalbumin I, B-Syntonin. Blutalbumin II, A-Syntonin. Blutalbumin III, B′-Syntonin.

3. *Präparate aus Caseïn.* Caseïn I, gereinigter Käsestoff aus Kuhmilch. Caseïn II, B′-Syntonin.

4. *Präparate aus Weizenkleber.* Kleber I, A-Syntonin. Kleber II, B-Syntonin. Kleber III, B′-Syntonin. Kleber IV, Kleber in verdünnter Kalilauge gelöst, mit Essigsäure ausgefällt.

5. *Verschiedene andere Eiweisskörper.* Serumeiweiss, aus fast blutkörperchenfreiem Serum von Rinderblut durch absoluten Alkohol ausgefällt. Fibrin, aus Rinderblut. Legumin, aus Bohnenmehl.

6. *Alkalialbuminate.* Alkali-Eieralbuminat, aus käuflichem, wieder gequollenen Hühnereiweiss nach Lieberkühn's Vorschrift gewonnen. Alkali-Blutalbuminat, ebenso aus käuflichem Blutalbumin.

7. *Abkömmlinge der Eiweisskörper.* Glutin, reinste Gelatine. Mucin, aus Submaxillardrüsen nach Städeler's Vorschrift dargestellt.

Zusammenstellung der Mittelwerthe von Q.

	Q.		Q.
Caseïn II	0,112	Eieralbumin I	0,190
Eieralbumin V	0,116	Legumin	0,194
Glutin	0,117	Eieralbumin II	0,197
Eieralbumin IV	0,134	Blutalbumin II	0,203
Blutalbumin III	0,152	Fibrin	0,204
Kleber III	0,154	Eieralbumin III	0,207
Blutalbumin I	0,158	Kleber II	0,237
Caseïn I	0,177	Mucin	0,240
Alkali-Blutalbuminat	0,187	Kleber IV	0,261
Alkali-Eieralbuminat	0,187	Kleber I	0,300
Serumeiweiss	0,187		

Aus früher angegebenen Gründen durfte man kleinen Unterschieden in den Mittelwerthen gar keine Bedeutung zuerkennen und an eine Beantwortung der für die Physiologie so wichtigen Fragen nach der Entstehungsweise der einzelnen Eiweisskörper auseinander, nach der Bildung des an locker gebundenem Stickstoffe so armen Glutins etc. konnte noch gar nicht gedacht werden. Constatirt war zunächst nur die Möglichkeit so grosser Unterschiede der Eiweisskörper in Beziehung auf Q.

Inzwischen musste man aber versuchen, darüber in das Klare zu kommen, wie man sich die verschiedene Bindung des Stickstoffes in den Eiweisskörpern zu denken habe, und zu dem Zwecke das Verhalten von Barythydrat zu verschiedenen stickstoffhaltigen (Kohlenstoff-)Verbindungen, bei welchen man sich über die Art der Bindung des Stickstoffes bereits eine sichere Vorstellung machen kann, einer Prüfung unterwerfen. Da zeigten sich denn folgende Unterschiede:

1. Mit Leichtigkeit geben sämmtlichen Stickstoff in Form von Ammoniak ab a. solche Verbindungen, in denen NH_2 an ein sauerstoffhaltiges Kohlenstoffatom gebunden ist, so die Aminsäuren und Säureamide, b. solche, in denen der Stickstoff nur an Kohlenstoff, und zwar mit allen Affinitäten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, so die Nitrile.

2. Nur äusserst langsam werden unter Ammoniakentwickelung zersetzt die Amidosäuren, Körper, in welchen NH_2 an Stelle eines an ein sauerstofffreies Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatomes getreten ist.

3. Giebt es Stoffe, die nur einen Theil ihres Stickstoffes abgeben. So verliert Asparagin, das gleichzeitig Amido- und Aminsäure ist, nur die Hälfte des Stickstoffes. Hiervon verschieden ist aber das Verhalten von Kreatin und das von Harnsäure. Aus Kreatin entweichen sehr leicht ungefähr zwei Drittel des Stickstoffes, offenbar der Stickstoff des bei der Einwirkung von Barythydrat zunächst gebildeten Harnstoffes, während der Rest, offenbar der Stickstoff der Sarkosingruppe, grösseren Widerstand leistet. Auch die Harnsäure giebt nur etwa die Hälfte ihres Stickstoffes leicht ab, dann wird die Ammoniakentwickelung immer langsamer.

Auf Grund dieser Beobachtungen scheint dem Vf. nun folgende Deutung der bei der Behandlung der Eiweisskörper mit Barythydrat gefundenen Thatsachen der Wahrheit am nächsten zu kommen:

1. Ein Theil des Stickstoffes der Eiweisskörper, und zwar in etwas geringerer Menge als die obige Tabelle der Mittelwerthe angiebt, ist ähnlich gebunden wie der Stickstoff in den Aminsäuren und den Säureamiden (Harnstoff), d. h. also gebunden in Form von Amid an Carbonyl (oder an SO_2). Es könnte aber vielleicht auch dieser Theil des Stickstoffes (schon oben als der „locker gebundene Stickstoff" bezeichnet) zunächst nur in der Form vorhanden gewesen sein wie der Stickstoff im Kreatin, und so die Form Amid gebunden an Carbonyl erst eine secundäre sein.

Endlich ist auch noch an den locker gebundenen Stickstoff der Harnsäure zu denken, dessen Stellung sich aber nicht angeben lässt, vielleicht sogar auch noch an die Existenz nitrilartiger Verbindungen im Eiweissmoleküle.

2. Der grösste Theil des übrigen Stickstoffes ist gebunden wie der Stickstoff in den Amidosäuren, d. h. also in Form von Amid an einen Kohlenwasserstoff. Auf die Präexistenz dieser Verbindungsweise im Eiweissmoleküle darf man u. A. aus der Leichtigkeit schliessen, mit welcher solche Amidosäuren aus den Eiweisskörpern gewonnen werden.

3. Nur als Möglichkeit ist hinzustellen die Bindung eines jedenfalls nur kleinen Theiles des Stickstoffes in der Weise der Bindung des schwerer austreibbaren Stickstoffes in der Harnsäure.

Wie weit diese Erklärung richtig ist, müssen fernere Untersuchungen lehren. Mit einem einzigen Reagens lassen sich solche Fragen nicht entscheiden. (Vortrag, geh. in der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a/S.; vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Französische Patente. Legrix, Chemisches Product, genannt „*Acajou en pâte*" (Mahagonifarbe), zum Färben von Papier und Geweben. Es wird dazu Ferrocyankupfer angewendet, welches man in feuchtem Zustande dem Papierbreie beimischt. Beim Färben taucht man die Gewebe in eine Lösung von Kupfersulphat, trocknet sie und zieht sie dann durch ein Bad von Ferrocyankalium. Zuletzt taucht man die Gewebe in ein Oelbad. — Ruggieri, *Undurchdringliche Dynamitpatrone.* — Wilson und Casper, *Apparat zum Gerben.* — Bulot, *Affiniren von Rothkupfer.* Zur Oxydirung der fremden Metalle wird Luft von passendem Drucke in das geschmolzene Kupfer eingeblasen. Die Einführung der Luft geschieht mit Hülfe hohler Krücken. Es wird dadurch zugleich ein sehr homogenes Metall erzielt. — Fearn, *Absatz von Nickel und Eisen auf galvanischem Wege.* Zur Herstellung des Bades löst man einerseits 24 Thle. Salmiak in 160 Thln. Wasser und sättigt die Lösung bei 49° mit Nickeloxydul; andererseits bereitet man eine ähnliche Lösung von Eisenoxydul in Salmiak und mischt beide Flüssigkeiten. Als Anode wendet man, je nach dem Absatze, den man erhalten will, Eisen oder Nickel, oder beide gleichzeitig an. — Barbé, *Verfahren zum Schwarzfärben.* — Pellieux und Mazé-Launay, *Jodfabrication.* — Dieselben, *Bereitung von roher Varecsoda.* — Blanchard, Bang und Profort, Anwendung *heisser Luft zum Austreiben von Ammoniak aus Flüssigkeiten.* — Arm. Müller, *Appretur für Baumwolle.* — Howell de Lincoln, *Reinigung von Petroleum.* — Deville-Manot und De Pollone, *Absatz von Nickel auf Metalle durch den elektrischen Strom.* Man löst Nickelsulphat oder Nickelchlorür und das entsprechende Ammoniumsalz in destillirtem Wasser und bedient sich dieses Bades, indem man den Gegenstand mit dem negativen Pole in Verbindung setzt und die Anode aus rings um das Bad gelegten Würfelnickel bildet. — Tessier (Gebrüder), *Fabrication gemischter Dünger.* (Ber. Chem. Ges. **5.** 986.)

W. H. Perkin, Ueber *Anthraflavinsäure.* Erhitzt man Anthraflavinsäure, so erhält man ein goldgelbes Sublimat, welches dieselbe chemische Zusammensetzung wie die Originalsubstanz hat. Mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhitzt, werden bei ungefähr 228° schmelzende Krystalle von Diacetyl-Anthraflavinsäure gewonnen und mit Benzoylchlorid behandelt, liefert die Säure Dibenzoyl-Anthraflavinsäure. (Ber. Chem. Ges. **5.** 996.)

C. Rammelsberg, Ueber das *Atomgewicht des Urans.* (Ber. Chem. Ges. **5.** 1003.)

E. Mulder, Ueber *Diglykolamidosäurediuramid.* (Ber. Chem. Ges. **5.** 1011.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 9. **Chemisches Central-Blatt.** 26. Februar 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Mallard, Ueber die *Definition der Temperatur* in der mechanischen Theorie der Wärme und die physikalische Interpretation des zweiten Satzes dieser Theorie. (C. r. 75. 1479.)

H. Resal, Relation zwischen dem Drucke und dem Volumen des *gesättigten Wasserdampfes*, welcher sich ausdehnt, indem er Arbeit leistet ohne Zufuhr u. Verlust von Wärme. (C. r. 75. 1475.)

Jamin, Ueber die *magnetische Vertheilung*. (C. r. 75. 1572.)

Gramme, *Magnet-elektrische Maschine* in Anwendung auf Galvanoplastik und Lichterzeugung. (C. r. 75. 1497; Pol. Journ. 207. 31.)

Mure und **Clamond,** Neue *Thermosäule*. Diese aus 60 Eisen- und Bleiglanzpaaren bestehende Säule soll in ihrer elektromotorischen Wirkung 2 Bunsen'schen Elementen äquivalent sein. Mit einem Aufwande von 150 Liter Gas sollen in 1 Stunde 3,3 Grm. Kupfer niedergeschlagen werden, wobei die Oberfläche der Kupferelektroden 72 Quadratcentimtr. misst u. letztere 1 Cmtr. von einander entfernt sind. Hieraus folgt, dass bei diesem Systeme das Kilogrm. des Kupferniederschlages (in Paris, wo der Preis des Gases auf 30 Cent. pro Kubikmeter sich stellt) 11 Frs. 80 Cent. betragen würde. Zieht man die Kosten des Gases allein in Betracht, so kommt das Kilogrm. des auf diese Weise niedergeschlagenen Kupfers nicht höher als auf 4 Frs. zu stehen. Die grösste Batterie, welche nach diesem Systeme bis jetzt construirt worden ist, besteht aus 150 grossen Paaren, mit einer Intensität äquivalent 5 Bunsen'schen Elementen mittlerer Grösse und aus 560 kleinen, nach Spannung angeordneten Paaren mit einer Intensität gleich derjenigen von 60 Daniell'schen Elementen. Das Gasconsum stellt sich in beiden Fällen auf ungefähr 800 Liter pro Stunde heraus. (Pol. Journ. 207. 125.)

Wilson Pile, Ueber eine Modification des *Scalenaräometers*. Vf. hat bereits im Jahre 1870 eine Methode angegeben, durch welche die Beziehung zwischen den Graden des Baumé'schen Aräometers und dem spec. Gew. leicht festgestellt werden kann. Dieselbe besteht der Hauptsache nach in Folgendem: Man taucht eine glatte cylindrische, unten geschlossene Röhre aus dünnem Glase in reines Wasser von einer Temperatur von 15,5° C., giesst Schrot oder Quecksilber hinein, bis sie ungefähr auf ²/₃ ihrer Länge einsinkt und markirt den Wasserstand an der Röhre. Wenn man nun den in das Wasser eingetauchten Theil der Röhre in 145 gleiche Theile theilt und diese Theile von oben nach unten zählt, so stellt die Röhre ein Baumé'sches Aräometer für schwerere Flüssigkeiten als Wasser dar. Lässt man also das Instrument in irgend einer Flüssigkeit von grösserer Dichtigkeit als Wasser schwimmen, so kann man den Dichtigkeitsgrad an der Röhre ablesen. Man kann auch die Gradeintheilung auf Papier vornehmen und das Papier in die Röhre bis an den Boden derselben schieben, so dass die obere Marke oder der Nullpunkt mit dem vorher auf der Röhre markirten Striche coincidirt. — Der eigentliche Gegenstand der gegenwärtigen Mittheilung

ist nun folgender: Nachdem man eine unten geschlossene Röhre in Wasser getaucht hat, giesst man Wasser in die Röhre, bis sie ungefähr auf $^2/_3$ ihrer Länge einsinkt und aufrecht schwimmt. Sodann markirt man den Stand des Wassers, worin die Röhre schwimmt und ebenso den Wasserstand in der Röhre. Das Röhrenstück unterhalb dieser letzteren Marke muss dann in 145 gleiche Theile getheilt werden, indem man dieselben entweder in das Glas ätzt oder, was praktischer ist, eine Scala auf Papier zeichnet und die Grade von oben (0°) nach unten zählt. Zur Ermittelung des spec. Gewichtes irgend einer Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, muss die Röhre entleert und getrocknet werden, indem man sie mit Alkohol ausspült und mittels eines langen Rohres Luft durchbläst. Dann taucht man die Röhre in Wasser von 15,5° C. und giesst die Flüssigkeit, um welche es sich handelt, hinein, so dass die Röhre bis zur oberen Marke einsinkt. Man kann sie dann herausnehmen und den Dichtigkeitsgrad entweder unmittelbar an der Röhre ablesen, wenn sie eine eingeätzte Scala enthält, oder, indem man sie in geeigneter Lage gegen die Papierscala hält. So viel bezüglich der Flüssigkeiten, welche schwerer als Wasser sind. Für Flüssigkeiten leichter als Wasser, müssen die Röhren oder Scalen anders getheilt werden. Leider fallen nach BAUMÉ's Methode, die Aräometer zu theilen, die Grade bei Instrumenten für leichte Flüssigkeiten grösser aus, als bei solchen für schwere Flüssigkeiten, und zwar im Verhältniss von 145 : 140. Um daher eine Scala für leichte Flüssigkeiten anzufertigen, theilen wir den Raum unterhalb des Wasserniveaus in der Röhre in 140 anstatt in 145 Theile u. setzen die Grade aufwärts bis auf 70 oder noch weiter fort. Diese Eintheilung wird an dem Wasserpunkte mit 10° bezeichnet und aufwärts beliebig weiter gezählt. Die Scala unterhalb des Wasserpunktes braucht nicht markirt zu werden, da sie nur für leichtere Flüssigkeiten als Wasser zu brauchen ist. Die Röhre dient auf gleiche Weise für alle Flüssigkeiten, indem man die zu behandelnde Flüssigkeit hineingiesst, so dass die Röhre in das Wasser bis zu dem zuerst auf die Röhre markirten Striche einsinkt, und sie dann gegen die auf dem Papiere verzeichnete Scala hält, wobei das Niveau der Flüssigkeit ihren eigenen Dichtigkeitsgrad anzeigt. Ein Vortheil, welchen die Röhre bei diesem Verfahren besitzt, besteht in der geringen Quantität der nöthigen Flüssigkeit, weil man der Röhre einen sehr kleinen Durchmesser geben kann. Dadurch, dass man ihr eine grössere Länge giebt, erzielt man grössere Grade und somit eine grössere Genauigkeit. Man kann sich dieses Scalenaräometers auch zur Bestimmung des spec. Gewichtes sehr schwerer Flüssigkeiten bedienen, wo ein anderes Aräometer seinen Dienst versagen würde. (Pol. Journ. **207.** 35.)

3. Anorganische Chemie.

H. Fleck hat Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass die *Zimmerluft* feuchter Räume, deren Wandungen mit Schweinfurter Grün bedeckt sind, auch ohne dass ein Abstäuben stattfindet, *Arsenik* enthalten kann. Die Versuche ergaben ferner, dass in zwei Fällen die Arsenreaction der Luft von Arsenwasserstoff herrührte, wonach kein Zweifel herrscht, dass nicht allein die staubförmigen Beimengungen des Arseniks in der Zimmeratmosphäre, sondern auch gasförmig diffundirender Arsenwasserstoff als Ursache chronischer Arsenikvergiftungen auftreten kann. Bei den Versuchen hat es sich übrigens gezeigt, dass, wenn der Farbenüberzug feucht gehalten wurde, immer Schimmelbildungen auftraten, durch welche jedenfalls die Entstehung von Arsenwasserstoff zu erklären ist. (Pol. Journ. **207.** 146.)

E. Schlumberger, Verfahren zur *Abscheidung des Kalis in Form von Alaun aus den zum Walzendrucke bestimmten Farben.* Ein häufig vorkommender Unfall beim Walzendrucke ist die Entstehung von Krystallen in der zum Drucken dienenden Farbe. Diese Krystalle bestehen meist aus schwer löslichen Kalisalzen und es muss als ein Uebelstand bezeichnet werden, dass die Fabrikanten chemischer Producte noch nicht dahin gelangt sind, gewisse Säuren, welche beim Zeugdrucke eine Hauptrolle spielen (Chlorsäure, Ferrocyan- und Ferricyanwasserstoffsäure), in anderer Form als in der von Kalisalzen zu liefern. Es ist deshalb häufig nützlich, das Kali vor der Bereitung der Farbe zn beseitigen. Ist es als *chlorsaures Kali* vorhanden, so lässt es sich durch Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde in Form von Alaun zum grössten Theile beseitigen nach der Gleichung:

$$6(KO,ClO_5) + 4(Al_2O_3,SO_3 + 18aq) = 3(Al_2O_3,SO_3) + (KO.SO_3 + 24aq) + (Al_2O_3,ClO_5).$$

Die praktische Ausführung des Verfahrens ist folgende: Man löst einerseits 100 Grm. chlorsaures Kali in 250 Grm. heissem Wasser; andererseits 362 Grm. schwefels. Thonerde in 181 Grm. Wasser; beide Lösungen lässt man bis zu dem Punkte erkalten, wo sie zu krystallisiren beginnen würden, also die Lösung des Chlorsäuresalzes bis auf etwa 80° C. und die der schwefelsauren Thonerde auf ungefähr 60° C.; dann vermischt man beide Lösungen und rührt bis zum vollständigen Erkalten um. Hernach decantirt man die Flüssigkeit und lässt den Alaunniederschlag in einem Filtrirbeutel abtropfen. Bei Anwendung dieser Verhältnisse erhält man an Alaun ungefähr 72 p. c. der theoretischen Menge. Die erhaltene Lösung von chlors. Thonerde hat eine Dichtigkeit von ungefähr 1,18 (22° B.); sie besitzt

einen stark sauren Geschmack und löst Kohlensäuresalze unter Aufbrausen. Auch löst sie bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich grosse Menge von wasserhaltiger basisch-schwefelsaurer Thonerde (Thonerdegallerte der Kattundruckereien). Wendet man die basisch-schwefelsaure Thonerde in gut ausgepresstem Zustande an, so braucht man von derselben ungefähr ein Drittel des Gewichtes der Lösung von chlors. Thonerde; beim Auflösen scheidet sich wiederum Alaun aus und die Dichtigkeit der Flüssigkeit bleibt dieselbe. Der Geschmack dieser neuen Lösung ist weit weniger sauer als derjenige der zuerst dargestellten und nähert sich mehr demjenigen der übrigen Thonerdesalze. Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass diese letztere Flüssigkeit die wirkliche chlorsaure Thonerde repräsentirt, dass dagegen die durch doppelte Zersetzung direct erhaltene neben chlors. Thonerde freie Chlorsäure enthält. In diesem Falle würde die chlors. Thonerde anstatt wie oben angenommen wurde Al_2O_3,ClO_5 zu sein, eine derjenigen der essigsauren Thonerde entsprechende Zusammensetzung haben, welche letztere $Al_2O_3 + 4C_4H_3O_3 + HO$ ist, wie aus den Arbeiten von Walter Crum und aus des Vf's. eigenen Analysen hervorgeht, die er später in einer ausführlichen Abhandlung über die Thonerdeverbindungen veröffentlichen wird. — In ähnlicher Weise lässt sich das Ferricyankalium in Aluminiumsalz umwandeln. Die Reaction erfolgt zwischen 1 Mol. des ersteren und 4 Mol. schwefels. Thonerde nach der Gleichung:

$$(3KCy,Fe_2Cy_3) + 4(Al_2O_3,SO_3) + 18aq = 3(Al_2O_3,SO_3) + (KO,SO_3) + 24aq + 3(AlCy,Fe_2Cy_3).$$

Man löst einerseits 100 Grm. Kaliumeisencyanid (rothes Blutlaugensalz) in 200 Grm. heissem Wasser, andererseits 480 Grm. schwefelsaure Thonerde in 240 Grm. heissem Wasser auf, lässt die erstere Lösung erkalten, setzt dann die Lösung von schwefels. Thonerde hinzu, nachdem sich letztere auf 60° abgekühlt hat, und lässt endlich nach vollständigem Erkalten den Absatz von Alaun auf einem Filter abtropfen. Die dunkel bräunlichgelbe Flüssigkeit, welche ein spec. Gew. von ungefähr 1,165 (21° B.) hat, verhält sich ganz ähnlich wie die Lösung von chlorsaurer Thonerde. Sie besitzt wie die letztere eine stark saure Reaction und vermag ebenfalls etwa ein Drittel ihrer Gewichtsmenge ausgepresster basisch-schwefels. Thonerde aufzulösen, wobei sich neuerdings Alaun absetzt. Vor dem Zutritte des Lichtes geschützt. halten sich diese Lösungen von Aluminiumeisencyanid ganz gut, werden sie aber der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, so zersetzen sie sich ziemlich rasch unter Bildung eines blau gefärbten Niederschlages. (Polyt. Journ. **207.** 63.)

C. F. Brandt, Ueber die *Bereitung verschiedener chlorsaurer Salze* mittels chlorsaurer Thonerde. Aus einer Lösung von chlors. Thonerde, erhalten durch Wechselwirkung von schwefels. Thonerde und chlors. Kali (s. d. vorige Mittheilung von Schlumberger) lassen sich verschiedene andere chlorsaure Salze, zwar nicht im Zustande der Reinheit, aber in einem für den Zeugdruck hinreichend reinen Zustande gewinnen, nämlich die Salze aller derjenigen Basen, welche die Thonerde aus ihren Lösungen verdrängen, also z. B. chlors. Ammoniak, chlors. Kalk, chlors. Baryt, chlors. Natron und chlors. Anilin. Das Verfahren besteht darin, dass man die betreffenden Basen mit der Lösung der chlors. Thonerde mischt. (Pol. J. **207.** 67.)

Renault, Ueber eine neue Anwendung der *Reduction der Silbersalze zum Reproduciren von Zeichnungen* (vergl. einen früheren Artikel des Vf's. C.-Bl. 1872. 473). Bekanntlich werden alle Silberoxydsalze, mit denen man Papier oder Stoffe getränkt hat, durch Kupfer, Wasserstoff und Phosphordämpfe reducirt, die Haloidsalze dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Legt man demnach eine Zeichnung oder einen Stich auf ein Cartonblatt, welches man eine gewisse Zeit lang Salzsäuredämpfen ausgesetzt hat und bedeckt die Zeichnung mit einem Blatte sensibilisirten Papieres, so wandeln die Säuredämpfe, indem sie durch die Zeichnung wie durch ein Sieb hindurchdringen, das Silbersalz des sensibilisirten Papieres in Chlorsilber um, mit Ausnahme derjenigen Theile, welche den Strichen der Zeichnungen entsprechen. Legt man nun das sensibilisirte Blatt Papier auf eine Kupferplatte, so wird die Originalzeichnung in Folge der Reduction der durch die Säuredämpfe nicht afficirten Theile reproducirt. Lässt man das Blatt einige Zeit lang auf der Kupferplatte liegen, so schreitet die Reduction bis zur anderen Seite des Papieres vor. Statt der Kupferplatte kann man auch Wasserstoff oder durch einen Kohlensäurestrom mit fortgerissene Phosphordämpfe anwenden. Das Papier wird mit Salzwasser, dem man ein wenig Kleesalz beigemischt hat, gewaschen, dann mit einer Lösung von unterschwefligs. Natron und Kochsalz fixirt. (C. r. **75.** 1766.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Béchamp, Ueber einige neuere Mittheilungen von Pasteur, besonders über die *Theorie der Alkoholgährung;* kommt im Wesentlichen auf eine Prioritätsreclamation hinaus. (C. r. **75.** 1519.)

A. Béchamp und **A. Estor**, Ueber eine frühere Mittheilung von Pasteur in Bezug auf den *Einfluss der Zellen bei der Gährung.* (C. r. **75.** 1523.)

Pasteur antwortet hierauf. (C. r. **75.** 1578.)

Picot, Ueber die *gährungswidrigen Eigenschaften des Natronsilicates.* (C. r. **75.** 1516.)

Ad. Ott, Ueber die *Behandlung des Weines mit Luft bei der Vergährung.* (Polyt. J. **207.** 155.)

P. Champion, Ueber eine *Substanz aus einem chinesischen Pilze.* Unter dem Namen Fouh-ling ist im Droguenhandel Chinas ein Pilz bekannt, dessen wässriger Auszug besonders bei venerischen Krankheiten Anwendung findet. Er hat im Allgemeinen die Grösse einer Faust; es kommen aber auch einzelne Exemplare im Gewichte von 1 Kilogrm. vor. Der botanische Name desselben ist Pachyma pinctorum. Die Substanz, welche Vf. daraus gewonnen hat, nennt er *Pachymose.* Sie ist in Wasser unlöslich, wodurch sie sich von der Gelose und Dialose (Payen) unterscheidet. In Kali gelöst, giebt sie mit Blei- und Kalksalzen unlösliche Niederschläge; sie löst sich nicht in Kupferoxydammoniak; aber mit verdünnter heisser Salzsäure behandelt, reducirt sie die Kupferlösung. Durch conc. Schwefelsäure und gewöhnliche Salpeters. wird sie unter Zersetzung aufgelöst und die Lösung wird durch überschüssiges Wasser nicht gefällt. Mit rauchender Salpeters. oder Salpeterschwefelsäure bläht sie sich auf und verwandelt sich in eine leicht verbrennliche Verbindung, welche durch Schlagen wie Schiessbaumwolle explodirt. Nach den Analysen von Pellet besteht die Substanz aus 32,25 Kohlenstoff, 6,25 Wasserstoff und 61,50 Sauerstoff, was der Formel $C_{30}H_{34}O_{26}$ entspricht. (C. r. **75.** 1526.)

Bernard, Bouillaud, Edwards, Ueber die *animalische Wärme.* (C. r. **75.** 1432. 1433. 1574. 1576. 1578.)

L. Malassez, Ueber die Zählung der *Blutkügelchen der Säugethiere, Vögel* u. *Fische.* (C. r. **75.** 1528.)

A. Rabuteau und **F. Papillon,** Ueber die *therapeutischen Wirkungen des Natronsilicates.* (C. r. **75.** 1514.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Pisani, Ueber ein neues *vanadhaltiges Aluminium-Mangansilicat* von Salm-Château in Belgien. Dieses Mineral stellt kleine krystallinische, tafelförmige Massen in Quarz dar. Seine Analyse ergab:

		Sauerstoff		Verhältniss
Kieselsäure	28,70	25,29		5
Thonerde	28,36	13,21	14,08	5
Eisenoxyd	2,94	0,87		
Manganoxydul	26,40	5,95	8,90	3
Kalk	4,30	1,22		
Magnesia	4,32	1,73		
Kupferoxyd	1,30			
Vanadsäure	1,80			
Glühverlust	0,98			

Diese Zusammensetzung steht der des Masonits nahe, wenn man annimmt, dass in letzterem das Eisen durch Mangan vertreten ist. Nur enthält der Masonit 5 p. c. Wasser und besitzt abweichende optische Eigenschaften. Vf. schlägt für das Mineral den Namen *Dewalquite,* zu Ehren des Belgischen Geologen Dewalque, vor. Schliesslich bemerkt Vf., dass **Lasaulx** dasselbe Mineral gleichzeitig mit ihm untersucht und dafür den Namen *Mangandisthen* vorgeschlagen habe, indem er es als Disthen auffasst, in welchem 1 Thl. des Aluminiums durch Manganoxyd vertreten sei. Das Mineral enthält indess nur Manganoxydul, weil es, mit Phosphorsäure erhitzt, keine violette Färbung giebt. Auch seien die krystallographischen und besonders die optischen Eigenschaften von denen des Disthens vollständig verschieden und müsse daher der Name Mangandisthen aufgegeben werden. (C. r. **75.** 1542.)

Bleicher, Ueber die oberen *jurassischen Schichten* des Departements l'Hérault. (C. r. **75.** 1544.)

Stan. Meunier, Lithologische Analyse des *Meteoriten* von der Sierra de Chaco. (C. r. **75.** 1547.)

7. Analytische Chemie.

M. Liebig, *Bestimmung des Sauerstoffes* in Gasen für technische Zwecke, nebst Beschreibung von zwei neuen *Apparaten zur Gasanalyse.* (Pol. Journ. **207.** 37.)

Scheibler, Vereinfachung des vom Vf. erfundenen *Apparates zur Bestimmung des Raffinationswerthes der Rohzucker.* (Pol. J. **207.** 150.)

Vivien, Verfahren zur *Bestimmung der Alkalinität von Säften der Zuckerfabriken.* Vf. benutzt zu diesem Zwecke eine Normalschwefelsäure-Lösung, welche so stark verdünnt ist, dass ein Volum derselben gerade ein Volum eines Saftes neutralisirt, welcher 0,05 p. c. Kalk enthält. Das Verfahren ist so eingerichtet, dass man für jeden speciellen Fall und diverse Zuckerlösungen (Dicksäfte, Klärsel, Syrupe etc.) die Alkalinität schnell und in einer für den Betriebsbeamten und Arbeiter überaus brauchbaren Form bestimmen u. ausdrücken kann. (Pol. J. **207.** 148.)

L. Possoz, Ueber die Anwendung des *weinsauren Kupferoxydkalis zur Untersuchung*

des Zuckers. Die nach verschiedenen Vorschriften bereiteten Kupferlösungen zur Bestimmung des Traubenzuckers in Raffinaden, geben, wenn man sie mit doppeltkohlens. Alkalien behandelt oder einen Kohlensäurestrom hindurchleitet, einen Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd, während ein anderer Theil des Kupfers in Lösung bleibt. Dieser nicht fällbare Antheil bleibt durch Rohrzucker unverändert, wenn man bei Temperaturen arbeitet, welche zwischen 60 und 95° C. liegen, wogegen er durch Invertzucker bei denselben Temperaturen zersetzt wird. Bei Anwendung einer auf die angegebene Weise von kaustischem Alkali befreiten Kupferlösung ist man daher gegen die Fehlerquellen gesichert, welche in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen haben. (C. r. 75. 1836.)

A. Houzeau, *Volumetrische Bestimmung geringer Mengen von Arsen und Antimon.* Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff werden von einer schwach sauren Lösung von salpeters. Silberoxyd vollständig absorbirt nach folgenden Gleichungen:

$6(AgO,NO_5) + AsH_3 = 6NO_5 + 3HO + 6Ag + AsO_3$, was Ag = 0,11574 As giebt; und
$3(AgO,NO_5) + SbH_3 = 3NO_5 + 3HO + 3Ag + Sb$, was Ag = 0,1867 Sb giebt.

Hierauf lässt sich sowohl ein indirectes als auch ein directes Verfahren zur Bestimmung der beiden Metalle gründen. 1. *Indirectes Verfahren:* Man bringt die arsen- oder antimonhaltige Substanz in einen Marsh'schen Apparat, leitet die Gase zunächst durch eine mit Kreidestücken angefüllte Röhre und dann in eine titrirte Lösung von neutralem salpeters. Silberoxyd, welche man mit einigen Tropfen Salpeters. oder Essigs. angesäuert hat. Das in Lösung zurückbleibende Silber wird dann in bekannter Weise titrirt. Nach obigen Gleichungen berechneten sich aus der Menge des reducirten Silbers das Arsen und Antimon. 2. *Directes Verfahren:* Man versetzt die Silberlösung, nachdem sie durch den Arsen-Wasserstoff gefällt ist, in geringem Ueberschusse mit einer 3 procentigen Kochsalzlösung, misst das Gesammtvolumen der Flüssigkeit sammt Niederschlag, filtrirt letztere auf einen trocknen Filter ab, ohne auszuwaschen, misst das Filtrat abermals, versetzt es mit 1 oder 2 C.-C. reiner Salzs. und bestimmt die arsenige Säure mittels einer titrirten Chamäleonlösung. — Durch Vereinigung beider Methoden lassen sich auch Gemenge von Arsen- und Antimonverbindungen analysiren. Ausserdem ist die Methode anwendbar zur Bestimmung von Arsen und Antimon, welche mit organischen Substanzen vermengt sind, wobei aber letztere vorher zerstört werden müssen. (C. r. 75. 1823.)

P. Pichard, Ueber die *Bestimmung des Mangans* in Eisenerzen, im Roheisen und im Stahle, auf calorimetrischem Wege. Man wägt 0,1 Grm. des auf Mangan zu prüfenden, zunächst fein geriebenen Eisensteines, Roheisens oder Stahles ein, und erhitzt das Probirgut in einem Porcellan- oder Platintiegel zum Hellrothglühen, so dass es einer Röstung, bez. einem Oxydationsprocesse unterliegt. Nach dem Erkalten mengt man es innigst mit 0,2—0,3 Grm. wasserfreiem kohlens. Natron und glüht es dann nochmals bei hoher Temperatur. Wenn der Tiegel erkaltet ist, übergiesst man seinen Inhalt mit 5 C.-C. conc. Salpeters. und fügt einen Tropfen rauchender Salzs. hinzu, worauf sich Eisen u. Mangan in einigen Stunden auflösen. Man kann die Auflösung dadurch beschleunigen, dass man den Tiegel an einen warmen Ort stellt. Nachdem die Tiegelwandungen von den ihnen anhaftenden Theilen frei geworden sind, giesst man den Inhalt in ein einseitig geschlossenes Glasrohr von 20 Cmtr. Länge und 15—18 Mmtr. Durchmesser, spült den Tiegel mit etwas kochendem Wasser aus, erhitzt das geneigt gehaltene Glasrohr mittels einer Weingeistlampe zum Sieden, um das Manganoxyd vollständig in Lösung zu bringen und fügt dann 10 C.-C. destillirtes Wasser hinzu. Hierauf bringt man mindestens 0,5 Grm. braunes Bleioxyd in das Rohr, erhitzt von Neuem über der Weingeistlampe und erhält das Sieden zwei bis drei Minuten lang; dann lässt man das überschüssige braune Bleioxyd sich absetzen und giesst die über demselben stehende Flüssigkeit in ein graduirtes Probirrohr von 500 C.-C. Zum Auswaschen des braunen Bleioxydes fügt man 1 C.-C. Salpetersäure und 5 C.-C. destillirtes Wasser hinzu; reicht dies nicht hin, um eine beinahe farblose Flüssigkeit zu geben, so wäscht man noch ein zweites Mal aus, indem man bis zum Kochen erhitzt, und vereinigt dann die Waschflüssigkeiten mit der zuerst erhaltenen. Man schüttelt die Flüssigkeit in dem graduirten Rohre, damit sie eine gleichmässige Färbung annimmt. Hierauf bereitet man eine Normalmanganlösung, indem man 7 Mgrm. rothes Manganoxyd, welche 5 Mgrm. Mangan entsprechen, ganz in derselben Weise behandelt. Man giesst die rothe Lösung von übermangans. Natron in eine graduirte Probirröhre von 500 C.-C. und demselben Kaliber wie die erstere. Hierauf verdünnt man mit destillirtem Wasser, bis die Probe derjenigen der anderen Flüssigkeit gleich geworden ist (um die Nuancen der Färbung schärfer beurtheilen zu können, stellt man die beiden graduirten Röhren neben einander vor einem weissen Hintergrunde auf); darauf liest man die Zahlen der den Volumen beider Flüssigkeiten entsprechenden Theilstriche ab und findet dann mittels einer Proportion die gesuchte Gewichtsmenge des Mangans: $\frac{x}{5} = \frac{V}{V_1}$, $x = \frac{5\,V}{V_1}$, wo x die gesuchte Manganmenge, V das derselben entsprechende Volumen, V_1 das Volum der 5 Mgrm. Mangan entsprechenden Normalmangan-

lösung ist; auf diese Weise erhält man die Menge des Mangans in Procenten. Bei den meisten manganhaltigen Eisenerzen, deren Mangangehalt 5 p. c. selten übersteigt, sowie bei Roheisen- und Stahlsorten, bei denen derselbe 5 p. c. selten erreicht, kann man diese Rechnung ersparen. Man verdünnt die Normalflüssigkeit unmittelbar auf 500 C.-C. (die Färbung dieser Flüssigkeit tritt noch sehr deutlich hervor) und die zu probirende Flüssigkeit, bis ihre Färbung derjenigen der ersteren gleichkommt; das Volum der zweiten Flüssigkeit ergiebt dann unmittelbar den Mangangehalt. Da 500 C.-C. der Normalflüssigkeit 5 Mgrm. Mangan entsprechen, so entspricht 1 C.-C. 0,00001 Grm., was für die zur Probe verwendete Menge von 0,1 Grm. Erz $^1/_{10000}$ des Totalgewichtes ausmacht. Beträgt das Volum 275 C.-C., so wird der Mangangehalt $^{275}/_{10000}$ oder 2,75 p. c. sein. Ein geübtes Auge wird leicht dahin gelangen, die Farbentöne der Flüssigkeiten von diesem Verdünnungsgrade zu unterscheiden, und man vermag auf diese Weise den Mangangehalt eines Erzes fast bis auf $^1/_{10000}$ genau zu bestimmen. Ergiebt es sich aus einem vorläufigen Versuche, dass der Mangangehalt unter $^1/_{1000}$ beträgt, so ist es zu empfehlen, eine neue Probe zu beginnen, mit einer Gewichtsmenge von 3, 4 oder 5 Decigrm.; dann muss man aber die Menge des zuzusetzenden kohlens. Natrons in demselben Verhältnisse erhöhen, wogegen man im Uebrigen in der vorstehenden Weise zu verfahren und das schliessliche Resultat mit 5, 4 oder 3 zu dividiren hat. Die Normalflüssigkeit lässt sich in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Flasche, ohne zu verderben, mehrere Tage aufbewahren, setzt jedoch nach einiger Zeit an den Wandungen des Gefässes einen braun gefärbten Ueberzug von Manganoxyd ab; wenn diese Erscheinung eintritt, muss man die Normalflüssigkeit beim Beginne einer Probe frisch bereiten. (Pol. J. **207**. 136; C. r. **75**. 1821.)

H. Vohl, Methode *zum quantitativen Nachweise von Stickstoffoxyden*, *Eisenoxydul u. Chlor* in der schwefels. Eisenoxydbeize, resp. dem sogen. salpeters. Eisen des Handels. Zuerst muss man sich davon überzeugen, ob die zu untersuchende Substanz chlorhaltig ist. Ist dies der Fall, so muss das Chlor durch einen Zusatz von schwefels. Silberoxyd abgeschieden werden. Das ausgeschiedene Chlorsilber wird mit Wasser gewaschen und auf einem bei 100° getrockneten Filter abfiltrirt und gewogen. Die entweder ursprünglich oder durch die oben angegebene Manipulation von ihrem Chlorgehalte befreite Flüssigkeit wird zur Bestimmung der *salpetrigen Säure* und der *Salpetersäure* mit Aetzbaryt bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wodurch sämmtliches Eisen, sowie die Schwefels. aus der Flüssigkeit ausgefällt werden. Hat der Niederschlag keine rein braune oder braungelbe Farbe, so kann man mit Sicherheit auf einen Gehalt von Eisenoxydul schliessen. Letzteres muss in einer besonderen Portion bestimmt werden. Nachdem die Mischung einige Stunden bei 100° digerirt worden ist und der Niederschlag eine compacte körperliche Beschaffenheit angenommen hat, filtrirt man denselben ab und wäscht ihn mit siedendem dedestillirten Wasser so lange aus, bis das Filtrat keine Reaction auf Baryt mehr giebt. Das Filtrat und sämmtliche Waschwässer werden nun entweder sofort oder nach dem Eindampfen im Wasserbade auf ca. die Hälfte des Volumens mit einem Strome gewaschener Kohlens. so lange in der Wärme behandelt, als noch ein Niederschlag von kohlens. Baryt sich bildet. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Niederschlag mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält nun, wenn die Beize überhaupt salpetrige Säure oder Salpeters. enthielt, dieselben in der Form der betreffenden Barytsalze. Nachdem man das Filtrat nebst den Waschwässern auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 100 C.-C., gebracht hat, werden zur qualitativen Bestimmung 5 oder 10 C.-C. der Flüssigkeit, wie folgt, behandelt: Eine abgemessene Portion wird mit Stärkekleister versetzt, und nachdem einige Tropfen einer vollständig jod- und jodsäurefreien Jodkaliumlösung zugesetzt sind, säuert man die Flüssigkeit mit verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure an. Im Falle salpetrige Säure vorhanden ist, bildet sich sofort der charakterisch blaue Niederschlag von Jodstärkemehl. Sind nur Spuren vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit hellblau oder hellvioletblau. Tritt die Reaction nicht ein, so wird nun zu dem Gemische reines metallisches Zink zugegeben, wodurch, im Falle Salpetersäure vorhanden ist, eine Reduction derselben zu salpetriger Säure erfolgt, die alsdann eine Ausscheidung von blauem Jodstärkemehle bedingt.

Um zu erkennen, ob beide Säuren gleichzeitig vorkommen, dampft man 5—10 C.-C. der fraglichen Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol. Der salpetersaure Baryt ist in diesem Lösungsmittel vollständig unlöslich, wogegen der salpetrigs. Baryt in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Zur quantitativen Bestimmung nimmt man einen aliquoten Theil der Flüssigkeit, welche die Barytsalze enthält und bestimmt durch Zusatz von Schwefels. den ganzen Barytgehalt (wenn nur Salpetersäure vorhanden ist), filtrirt den gebildeten schwefels. Baryt ab und bestimmt dessen Gewicht nach dem Auswaschen und Ausglühen. Aus dem erhaltenen schwefels. Baryt wird die vorhanden gewesene Salpetersäure berechnet. 100 Thle. schwefels. Baryt entsprechen ca. 46,4 Salpetersäure. Enthielt die Flüssigkeit auch noch neben der Salpetersäure salpetrige Säure, so müssen zwei Bestimmungen gemacht werden. Zuerst bestimmt man den ganzen Barytgehalt als schwefels. Baryt, dampft alsdann einen anderen aliquoten Theil der zu untersuchenden Flüssigkeit im Wasserbade

zur Trockne ein und erschöpft den Rückstand mit Alkohol vollständig. Der auf dem Filter zurückbleibende salpeters. Baryt wird nun in Wasser gelöst u. der Barytgehalt als schwefels. Baryt bestimmt. Die Differenz zwischen der summarischen Barytbestimmung und der letzteren giebt die dem salpetrigs. Baryt entsprechende Menge von schwefels. Baryt an. 100 Gewichtsthle. schwefels. Baryt entsprechen 32,6 salpetriger Säure. Es ist selbstverständlich, dass statt der Gewichtsbestimmung der Barytgehalt auch durch Titriren bestimmt werden kann. — Um das *Eisenoxydul* in der Beize zu bestimmen, wird, nach vorherigem Verdünnen mit destillirtem Wasser, dieselbe mit frisch gefälltem kohlens. Kalk versetzt (kohlens. Baryt kann man nicht anwenden). Diese Operation hat in einem Kolben zu geschehen, welcher mit einer zweischenkligen Gasleitungsröhre, die unter Quecksilber mündet, versehen sein muss, damit der atmosphärische Sauerstoff keine Einwirkung auf das Eisenoxydulsalz ausübe. Diese Operation darf nicht unter Erwärmen stattfinden, weil sonst ein Theil des Eisenoxyduls mit dem Eisenoxyd niederfällt. Nachdem sich keine Kohlens. mehr entwickelt und die Flüssigkeit klar geworden ist, filtrirt man dieselbe unter Luftabschluss ab u. wäscht den Niederschlag mit ausgekochtem, kaltem destillirten Wasser aus. Das Filtrat und sämmtliche Waschwässer werden vereinigt mit Salzsäure versetzt u. unter Zuzatz von chlors. Kali zum Sieden erhitzt. Man giebt alsdann Salmiaklösung hinzu und schlägt das Eisenoxyd mittels Aetzammoniak nieder. Aus der Menge des Eisenoxyds berechnet man alsdann den Oxydulgehalt. Nach dieser Methode ausgeführte Analysen ergaben bei zwei verschiedenen Proben von Eisenbeize:

	Nr. I.	Nr. II.
Spec. Gew. hei +15°R.	1,500	1,51
Eisenoxydul	2,9520	keine Spur
Salpeters.	0,8638	0,3460
Salpetrige Säure	k. Spur	0,0110
Chlor	„ „	Spuren

E. Lenssen fand in sog. salpeters. Eisenbeizen des Handels, welche ein normales spec. Gew. von 1,525 hatten, wie folgt:

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.
Eisenoxydul	0,4	—	—
Salzsäure	0,9	3,96	1,68
Salpetersäure	—	2,18	1,12

Da diese Eisenbeize zum Schweren der Seide benutzt wird, so kann ein Gehalt von salpetriger Säure, Salpetersäure und Eisenoxydul etc. einen sehr nachtheiligen Einfluss auf die Haltbarkeit des Stoffes ausüben. Das Eisenoxydul greift auch die Baumwollenfaser an.

(Musterztg. **22**. 2.)

Ant. Mascazzini, Ueber ein neues Verfahren, *Bleierze zu probiren*. Die Bleiprobe wird zuvor durch Oxydation und vorläufige Salification ihrer sogen. metallischen Elemente für die Reduction vorbereitet, so dass das Blei sich in allen Fällen constant als Sulphat darin befindet. Am wirksamsten erwies sich zu diesem Zwecke das Glühen des Erzes mit schwefels. Ammoniak. Die Operation wird mit Sicherheit in einem Porcellantiegel ausgeführt, den man mit einer umgekehrten Schale bedeckt, um die Verluste zu vermeiden, welche manchmal während der ersten Reaction durch Hinausschleudern herbeigeführt werden könnten. Die erkaltete Masse wird in warmem Wasser aufgelöst, welches man durch Schwefelsäure und einige Tropfen Salzs. ansäuert. Hierdurch trägt man zur vollkommenen Auflösung der Sulphate des Eisens und Kupfers etc. und ihrer in der letzten Periode der Sulphatisation allenfalls gebildeten Oxyde bei, während die Gegenwart des Chlors mitwirkt zu verhindern, dass das Silber ebenfalls aufgelöst werde. Um diesen Zweck noch besser zu erreichen, ist es angezeigt, die Lösung zu verdünnen und sie einige Zeit ruhig stehen zu lassen, worauf man die ungelösten Theile auf einem Filter sammeln und von den löslichen Salzen vollkommen trennen kann; nachdem dieselben mit heissem Wasser gut ausgewaschen sind, werden sie in einer Porcellanschale getrocknet und das Filter verbrannt. Die so aufgeschlossene und mit Zinkpulver, welches zur Reduction des darin enthaltenen schwefels. Bleioxydes und Chlorsilbers dienen soll, innig vermengte Probe wird in einen hinlänglich grossen Kolben gebracht und darin nach und nach so lange mit Salzsäure übergossen, bis man mit Sicherheit erkennt, dass die Reaction beendet sei. Die mit dem Zink behandelte Materie wird zuerst durch Decantation in demselben Gefässe mit luftfreiem oder wenn man will mit etwas Schwefels. angesäuertem Wasser, gewaschen. Man überträgt sie dann in ein Gefäss mit ebenem Boden aus Glas oder Porcellan und comprimirt sie mittels eines Glasstabes, um alle Theilchen in eine einzige etwas compacte Masse zu vereinigen; auf diese Weise gelingen die letzten Waschungen leichter und rascher und ohne Gefahr von unliebsamen Verlusten. Die so vorbereitete Probe kann ohne Weiteres in einen Tiegel eingesetzt werden, in welchem dieselbe, nachdem sie bei gelinder Hitze getrocknet ist, mit ihrem 1½ fachen und je nach den Umständen auch mit dem 2 fachen Gewichte eines reducirenden Flussmittels vermengt wird. Man bedeckt sie mit einer dünnen Schicht desselben Flussmittels oder mit etwas trocknem Kochsalze und schmilzt bei langsam bis zur Rothgluth gesteigerter Temperatur, und wenn man bemerkt, dass die flüssige Masse vollkommen ruhig

ist, beendigt man die Operation bei plötzlich erhöhtem Feuer. Unter den bekannten Flussmitteln hat sich das von Plattner angegebene als das zweckmässigste erwiesen. Dieses besteht aus 13 Thln. kohlens. Kali, 10 Thln. trocknem kohlens. Natron, 5 Thln. geschmolzenem Borax und 5 Thln. getrockneter Stärke. Dieses Flussmittel verbindet mit der unveränderlich reducirenden Kraft die Eigenschaft, in kurzer Zeit und bei mässiger Temperatur vollkommen flüssig zu werden, wodurch die Vereinigung aller Kügelchen in einem einzigen Könige leichter und sicherer erreicht wird. (Pol. J. **207**. 46.)

8. Technische Chemie.

F. v. Ehrenwerth, Ueber *Risse in grossen Gussstücken* u. in *Bessemerstahl-Ingots* insbesondere.* (Pol. J. **207**. 56.)

E. R., Studien über *die gegenwärtige Stahlmanipulation*. (Berg- und Hüttenm.-Ztg. **32**. 44.)

L. Strippelmann und **Fr. Wagner**, *Aphorismen über die Horovitzer Eisenwerke.* (Forts.): Gebläse, Gasfänge, Erzröstung, Proben des Bessemer-Metalles. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 37.)

Burkart, Ueber ein von **Pellet** vorgeschlagenes neues Verfahren zur *Zugutemachung von Quecksilbererzen*. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 63.)

C. F. Brandt, Ueber das *Anilinschwarz*. (Pol. J. **207**. 70.)

E. Kopp, Ueber die *in den Zeugdruckereien angewandte sog. chemische Kohle*. (Pol. J. **207**. 76.)

H. Seger, Die *natürlichen Farben* und die *Verfärbungen heller Ziegelsteine*. (Deutsch. Ind.-Ztg. 1873. 53.)

F. Versmann, Verbessertes Verfahren zur *Gewinnung von Anthracen*. Dieses in den Vereinigten Staaten, sowie auch in Europa bereits patentirte Verfahren besteht darin, dass man das bei der Destillation des Steinkohlentheers zurückbleibende sogen. Pech noch einer weiter gehenden Destillation, zuletzt bei so hoher Temperatur unterwirft, dass es vollständig zerstört und in Coaks verwandelt wird. Hierdurch gewinnt man noch mehrere Procent Anthracen, so dass sich die Ausbeute des Steinkohlentheers auf das Fünffache steigert. (Pol. J. **207**. 72.)

A. Herrburger, Ueber *Albuminverfälschung*. Man findet das Albumin mit Gummi, Dextrin, Mehl, Syrup etc. verfälscht. Um diese Beimengungen zu erkennen, ist es am zweckmässigsten, einige Loth des fraglichen Albumins in kaltem oder lauwarmem Wasser aufzulösen. Nach einiger Zeit rührt man mit einem Stabe auf; sieht man alsdann in der Flüssigkeit viele weisse Klümpchen herumschwimmen, so ist dies das erste Anzeichen einer schlechten Qualität, ein Zeichen, dass bei der Fabrication zu schnell getrocknet wurde und ein Theil der Waare bereits coagulirt und unlöslich ist. Gut getrocknetes Albumin darf nur sehr wenig coagulirte Theile enthalten. Von dem beim Uebergiessen mit Wasser sich absetzenden Theile des Albumins, der höchstens 12 p. c. betragen darf, wird nun abgegossen, die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert, bis weder eine Trübung noch ein Niederschlag zu bemerken ist, und nun der sauren decantirten Albuminlösung etwas Alkohol zugesetzt. Trübt sich die Flüssigkeit und entstehen Klümpchen, so ist das Albumin mit Gummi verfälscht. Ist Dextrin oder ein ähnlicher Körper vorhanden, so wird die Albuminlösung durch Zusatz einiger Tropfen Jodtinctur blau. Albumin kommt auch mit Zucker verfälscht oder verunreinigt vor, besonders dort, wo die Fabrikanten von den Zuckerbäckern sogen. Eierklar kaufen. Die Zuckerbäcker verwenden nun die Dotter des Eies u. verkaufen das Eiweiss, welches sie, um die Gradhaltigkeit zu erhöhen, mit Zuckerlösungen versetzen. In dieser Beziehung ist also schon der Fabrikant der Betrogene und er muss wohl darauf achten, dass er nicht mit Zucker versetztes Albumin einkaufe. Zur Erkennung des Zuckers wendet man die bekannten Zuckerproben an. Das Eieralbumin wird seines hohen Preises wegen mehr verfälscht als das Blutalbumin, welches ja bedeutend billiger ist. Eieralbumin muss eine schöne lichtgelbe, durchscheinende Farbe haben und frei von Blasen sein, welche sich bei theilweise coagulirtem Albumin auf den Blättern vorfinden. (Muster-Ztg. **22**. 19.)

G. W. Simpson, Neue *Verstärkungsmethoden*. Viele Photographen geben ihren Negativen die erforderliche Kraft durch die Entwickelung allein. Wie werthvoll nun auch dieses Verfahren in solchen Fällen ist, wo Licht, Collodion und Entwickler zusammen harmoniren, immer kommen noch Fälle vor, in denen es wünschenswerth erscheint, die Kraft des Negativs nach dem Entwickeln noch zu erhöhen. Zum Verstärken aber eignet sich am besten eine Lösung, welche zwar die Tonscala erhöht, dabei aber nicht die Halbtöne mit einem Niederschlage bedeckt, der die Lichter kalkartig, die Schatten trübe und unklar macht. Dies ist nicht allein wahr für Porträts und Landschaften, sondern auch für die Reproduction von Strichzeichnungen, welche keine Halbtöne besitzen, dafür aber feine Linien, die beim Verstärken häufig ganz verloren gehen. Man muss also dahin streben, möglichst die Farbe des Negativs zu verändern, ohne dabei einen verstärkten Niederschlag hervorzubringen. Bei J. S. Tulley sah Vf. vor Kurzem ein allerdings schon früher bekanntes Ver-

stärkungsmittel in eigenthümlicher Form angewendet. Es besteht nämlich aus gebrauchten Goldbädern; diese werden nicht fortgegossen oder zu den Rückständen gegeben, sondern zum Verstärken der Negative benutzt. Man hat zwar schon seit Beginn der Collodion-Photographie erfolgreich mit Goldlösungen verstärkt, aber immer nach dem Fixiren. Tulley braucht die alten Goldbäder mit besonderen Vortheilen vor dem Fixiren. Es bildet sich ein schöner Goldniederschlag, der das Negativ bedeutend verstärkt. Nach dem Fixiren besitzen diese Negative eine eigenthümliche Klarheit und Brillanz. Das Chlorsalz nämlich verwandelt die durch lang andauernde Entwickelung stets sich bildenden leichten zufälligen Niederschläge in den tiefsten Schatten, wo kein Bild existirt, in Chlorsilber, welches sich beim Fixiren auflöst, während der zum Bilde gehörende Goldniederschlag der Fixirlösung durchaus widersteht. Ein kräftiges brillantes Negativ ist das Resultat. Ein anderes Mittel, kräftige, gut druckende Negative zu erhalten, hat dem Vf. J. Best mitgetheilt: Es besteht in einem Zusatze von verdünntem Eiweisse zum Eisenentwickler. Der Entwickler fliesst selbst ohne Alkoholgehalt sehr ruhig und rein über die Platte und bringt ein klares kräftiges Negativ heraus, welches sehr schön druckt. (Phot. Arch. **14.** 3.)

C. Puscher, *Regenerirbares Durchzeichenpapier.* Man löst Ricinusöl in der ein-, zwei- oder dreifachen Menge absoluten Alkohols und bestreicht das Papier mittels eines Schwammes mit dieser Mischung ein Mal. Nach wenigen Minuten ist der Alkohol verdunstet und das Papier ist, bei richtigem Verhältniss der Mischung, vollkommen durchsichtig, trocken und geruchlos, und kann sofort benutzt werden, um mit Bleistift oder Tusche darauf zu zeichnen. Durch Eintauchen in absoluten Alkohol kann man das Papier nachträglich wieder vom Oele befreien und in seinen früheren Zustand zurückführen. (Polyt. Journ. **207.** 86.)

R. Böttger, Ein neues, ausserordentlich wirksames, vollkommen geruchloses *Haarzerstörungsmittel.*. Als solches hat Vf. das Natriumsulphat erkannt, welches noch weit energischer die Haarsubstanz angreift, als das von ihm vor 34 Jahren entdeckte, unangenehm nach Schwefelwasserstoffgas riechende Calciumsulphhydrat. Man erhält dieses neue Haarzerstörungsmittel in einer sehr passenden Form, wenn man 1 Gewichtstheil krystallisirtes Natriumsulphhydrat mit 3 Gewichtstheilen feiner Schlämmkreide (kohlens. Kalk) zu einem feinen Pulver innigst zusammenreibt. Feuchtet man dieses Gemisch, das sich unbegrenzt lange, ohne eine Zersetzung zu erleiden, in wohl verschlossenen Gläsern aufbewahren lässt, mit einigen Tropfen Wasser zu einem dicken Breie an und trägt solchen in messerrückendicker Lage z. B. auf ein mit Haaren bewachsenes Fell, so sieht man schon innerhalb weniger (zweier oder dreier Minuten) das dickste Haar in eine weiche, durch Wasser leicht von der Haut zu entfernende Masse sich verwandeln. Bei längerer Einwirkung findet selbst eine Corrosion der Haut Statt. (Pol. Notizbl. **28.** 16.)

Ueber den Stickstoff der Eiweisskörper,

von

Nasse.

Der Vf. theilt die Resultate seiner weiteren Untersuchungen über den Stickstoff der Eiweisskörper mit, anknüpfend an die vorige Abhandlung (C.-Bl. 1873. 124), in welcher er, gestützt auf eine Untersuchung betr. das Verhalten von Barythydrat gegen die Eiweisskörper, vorzugsweise die verschiedene Bindungsweise des Stickstoffes in denselben erörtert hatte. Die Fortsetzung der Arbeit beschäftigte sich zunächst damit, das hier wieder mit Q zu bezeichnende Verhältniss des „locker gebundenen Stickstoffes" zu dem Gesammtstickstoffe durch neue bessere Methoden genauer festzustellen, da bei der Behandlung der Eiweisskörper mit Barythydrat sich wohl sehr bedeutende Verschiedenheiten der Eiweisskörper in dieser Beziehung gezeigt hatten, die erhaltenen Werthe aber noch mit so bedeutenden Fehlern behaftet waren, dass man nur andeuten konnte, zu welchen weiteren Betrachtungen über das Verhältniss der verschiedenen Eiweisskörper zu einander, ihr Entstehen im Thierkörper aus einander etc. eventuell eine exactere Spaltungsmethode führen könnte.

Die neue Methode besteht nun darin, die Eiweissstoffe durch Chlorwasserstoffs. zu zersetzen und in der nach Verjagen der freien Säure zurückbleibenden Masse, welche von deutlich erkennbaren stickstoffhaltigen Substanzen Chlorammonium, Leu-

cin und Tyrosin, unter Umständen auch Glykokoll und Glutaminsäure enthält, den Gehalt an Ammoniaksalzen durch rasches Destilliren mit Barythydrat zu bestimmen. Allerdings ist bei diesem Verfahren noch eine minimale Zersetzung, wenn auch nicht der Amidosäuren, so doch vielleicht anderer, noch nicht bekannter stickstoffhaltiger Verbindungen (etwa der Harnsäure ähnlicher) möglich, doch ist wohl kein Zweifel, dass der bei Weitem grösste Theil des abdestillirten Ammoniaks aus dem Salmiak stammt, welcher selbst seinen Ursprung verdankt wahrscheinlich wesentlich solchen stickstoffhaltigen Atomgruppen, in welchen Amid an Carbonyl gebunden ist, vielleicht aber auch nur solchen, welche den Stickstoff enthalten in der Form, in welcher zwei Drittheile des Stickstoffes im Kreatin enthalten sind.

Die Spaltung ist also immer noch eine etwas willkürliche, aber da sie in ihrer Wirkung, wenn nur die Destillation nicht über eine gewisse Zeit dauerte, sich stets unveränderlich in ihrer Wirkung zeigte, so schien sie doch Anwendung finden zu dürfen. Die Eiweisskörper, in welchen der Werth Q durch sie bestimmt wurde, waren mit der einzigen Ausnahme Caseïn IIa dieselben, auf welche die erste Untersuchungsmethode angewendet war.

Tabelle der Mittelwerthe von Q.

Substanz	Q	Bemerkungen	Substanz	Q	Bemerkungen
Caseïn II	0,0330	B′-Syntonin	Fibrin	0,100	
Leim	0,0335	reinste Gelat.	Eieralbumin II	0,101	
Eieralbumin V	0,0385	B′-Syntonin	Eieralbumin III	0,102	A-Syntonin
Blutalbumin I	0,0552	B-Syntonin	Legumin	0,102	
Blutalbumin III	0,0575	A-Syntonin	Eieralbumin I	0,112	
Alkali-Blutalbuminat	0,0772		Caseïn I	0,125	
Caseïn IIa	0,0798	B′-Syntonin	Kleber IV	0,170	
Blutalbumin II	0,0820	B-Syntonin	Kleber II	0,181	B-Syntonin
Serumeiweiss	0,0889		Kleber I	0,257	
Alkali-Eieralbuminat	0,0986				

An der Hand der Tabelle, in welcher mit A-Syntonin wieder die durch verdünnte, mit B-Syntonin die durch rauchende Salzsäure aus den rohen Eiweisskörpern, und endlich mit B′-Syntonin die durch rauchende Salzsäure aus den vorher coagulirten Eiweisskörpern gebildeten Syntonine bezeichnet sind, hebt der Vf. nun folgende Punkte hervor:

1. Die neuen Werthe sind sämmtlich viel kleiner als die durch Barythydrat allein erhaltenen. Die Verkleinerung ist aber ungleichmässig, so dass einerseits der Unterschied zwischen dem Maximum und Minimum grösser geworden, andererseits die gegenseitige Stellung der Eiweisskörper mannigfach verschoben ist.

2. Die B- und B′-Syntonine sind stets ärmer als die Muttersubstanzen.

	Syntonine B	Syntonine B′	Muttersubstanz
Eieralbumin	—	0,0385	0,112 (Eieralbumin I)
Blutalbumin	0,0552	0,0575	0,0889 (Serumeiweiss)
Kleber	0,181	—	0,257 (Kleber I)
Caseïn	—	0,0798 0,033	0,125 (Caseïn I)

Es entstehen diese Syntonine, indem von dem ursprünglichen Eiweisskörper stets mehr und mehr locker gebundener Stickstoff (mit noch nicht näher bestimmten Mengen von C, H, S u. O) abgespalten wird. Schliesslich ist aller locker gebundener Stickstoff abgespalten und hat ganz oder zum grössten Theile die Form von Chlorammonium angenommen. Aus diesem Grunde ist die Ausbeute besonders an Syntoninen mit niedrigem Werthe von Q so gering. Da man den Grad der Einwirkung

der Salzsäure nicht vollkommen beherrschen kann, wird man auch nicht mehr erwarten dürfen, stets dasselbe Syntonin wieder zu erhalten, wofür der Unterschied zwischen den scheinbar auf die gleiche Weise dargestellten Präparaten

Caseïn II mit Q = 0,033 und
Caseïn IIa mit Q = 0,798

ein schlagendes Beispiel ist.

Ganz allgemein folgt aus alledem, dass die äusseren Reactionen nur angeben können, dass ein in Frage kommender Körper ein Syntonin ist, und dass man erst nach Anwendung des inneren Reagens (Feststellung des Werthes Q) eventuell zwei Syntonine wird als gleich bezeichnen dürfen, übrigens bei Syntoninen von verschiedenen Eiweisskörpern stammend immer noch mit grosser Vorsicht, da die möglichen Verschiedenheiten in den Atomcomplexen mit fest gebundenem Stickstoffe noch ganz unbekannt sind.

Es gilt dies ebenso für die durch verdünnte Salzsäure dargestellten A-Syntonine, die ebenfalls an locker gebundenem Stickstoffe ärmer sind als ihre Muttersubstanzen.

	A-Syntonine.	Muttersubstanz.
Eieralbumin	0,102	0,112 (Eieralbumin I)
Blutalbumin	0,082	0,0889 (Serumeiweiss).

Der schwächeren Wirkung der verdünnten Säure wegen wird bei ihnen aber i. A. Q grösser sein als bei den B- und B'-Syntoninen.

3. Die Entstehung der Alkalialbuminate und ihre Beziehung zu den Muttersubstanzen ist im Wesentlichen so wie die der Syntonine.

	Alkalialbuminat.	Muttersubstanz.
Eieralbumin	0,0986	0,112 (Eieralbumin I)
Blutalbumin	0,0772	0,0889 (Serumeiweiss).

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch hier die Grösse des Werthes Q abhängt von der Dauer und dem Grade der Einwirkung des Alkalis, mit anderen Worten, dass es unzählige Arten von Alkalialbuminaten giebt.

Mit den erwähnten Thatsachen fällt, ohne dass das übrigens an locker gebundenem Stickstoffe weit reichere Caseïn (Q=0,112) jenen Alkalialbuminaten noch besonders gegenüber gestellt zu werden braucht, die so oft discutirte Frage nach der Identität von Caseïn und Alkalialbuminat.

Nach Darlegung dieser rein chemischen Verhältnisse geht der Vf. zu dem Versuche über, die vorliegenden Thatsachen auch für die Physiologie selbst weiter zu verwenden. Man kann sich die Zersetzung der Eiweisskörper im Thierleibe im Grossen und Ganzen auch so vor sich gehend denken, wie die durch Säuren und Alkalien (in nicht allzu grosser Stärke), dass also zunächst (durch verschiedene Fermente in saurer oder alkalischer Flüssigkeit) die Eiweisskörper gespalten werden in Atomcomplexe, welche nur (oder wenigstens vorzugsweise) locker gebundenen Stickstoff enthalten, und andere, die umgekehrt arm sind an locker gebundenem Stickstoffe, und auf die gleiche Weise immer weiter zerlegt werden, und dann erst diese Zersetzungsproducte oxydirt werden. Von dieser Anschauung ausgehend, wird man vermuthen dürfen, dass nur solche Eiweisskörper vollkommen die Rolle des Proteïns in der Nahrung spielen können, deren Gehalt an locker gebundenem Stickstoffe nicht unter einem gewissen, noch näher zu bestimmenden Minimum beträgt. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass die Function solcher Eiweisskörper mit niederen Werthen von Q der des Leimes gleich kommt, d. h. sie werden wie dieser wohl im Stande sein, den Verbrauch an circulirendem Eiweisse zu decken, aber sie können nicht das verbrauchte Organeiweiss ersetzen oder Organe und Gewebe aufbauen.

Ehe man sich aber in diese Betrachtungen zu weit einlässt, wäre die Frage zu beantworten, ob niemals an locker gebundenem Stickstoffe reichere Eiweisskörper im Thierleibe entstehen können. Nun ist aber gefunden worden Q

$$\begin{array}{ll} \text{für Serumeiweiss} & = 0{,}0889 \\ \text{Caseïn} & = 0{,}125 \end{array}$$

und da jenes ohne Zweifel als die Muttersubstanz des Caseïns angesprochen werden darf, so ist, so weit die jetzigen Erfahrungen reichen, wenigstens an einer Stelle des Thierleibes an einen solchen Vorgang zu denken.

Hierdurch erscheint die Function der Milchdrüse offenbar in einem ganz neuen Lichte. Sie liefert einen Eiweissstoff, der zur Ernährung nicht blos formell geeigneter ist als ein gelöstes und gelöst bleibendes Albumin, das schnell durch Magen und Darm rinnen würde, sondern hauptsächlich functionell geeigneter ist als das Serumeiweiss, das wenigstens von den bis jetzt untersuchten nativen thierischen Eiweisskörpern am ärmsten ist an locker gebundenem Stickstoffe.

Ueber eine genaue experimentelle Prüfung der Richtigkeit der zuletzt dargelegten Vorstellungen hofft der Vf. bald Näheres mittheilen zu können. (Sitzungsb. der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a./S.; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilingrüns, von Ferd. Springmühl. Das Anilingrün kommt in zwei wesentlich von einander verschiedenen Sorten vor: Aldehydgrün und Jodgrün. Jenes, früher direct auf der Faser erzeugt, hatte sich kaum zu einiger Bedeutung erhoben, als das Jodgrün auftauchte und bald den neuen Farbstoff überflügelte. Da das Jodgrün an Farbenpracht und Feuer das Aldehydgrün übertrifft und der Preisunterschied beider Präparate nicht sehr bedeutend ist, so verschwand das Aldehydgrün mehr und mehr, und heute schon sehen wir in vielen Preislisten den Farbstoff nicht mehr verzeichnet. Der Consum des Jodgrüns dagegen ist ein so bedeutender geworden, dass die Fabrikanten auf dieses ihre besondere Aufmerksamkeit gelenkt haben. Vf. hatte Gelegenheit, sowohl Aldehyd- als Jodgrün zu untersuchen. Gerade bei diesen Farbstoffen muss mehr auf möglichste Reinheit gegeben werden als bei den übrigen Anilinfarben; denn obgleich das Jodgrün der schönste der natürlichen und künstlichen Farbstoffe ist, so ist es zugleich fast der unechteste und besonders gegen Licht äusserst empfindlich. Die Empfindlichkeit des Jodgrüns gegen das Sonnenlicht nimmt jedoch in gewisser Weise mit der Zunahme seiner Reinheit, wie Vf. in vielen Versuchen constatirte, ab und es ist sicher, dass geringe Verunreinigungen zur schnelleren Zersetzung des Jodgrüns auf der Faser beitragen. Jede Verunreinigung giebt sich ferner nach dem Färben auf der Faser äusserst leicht kund, zumal meist Seide mit diesem Farbstoffe gefärbt wird. Die Untersuchung der Anilingrüne ist je nach ihrer Darstellungsweise und dem Zustande, in welchem sie im Handel vorkommen, verschieden. Das Aldehydgrün kam und kommt meist flüssig oder in Teigform vor, doch hat Vf. auch mehrere Proben in Pulverform zur Untersuchung verwenden können. Das flüssige Aldehydgrün ist niemals rein, ebenso wenig das en pâte, und auch das feste enthält organische Salze. Der Geruch nach Aldehyd ist noch nicht geschwunden und oft sogar noch sehr hervortretend. Es sind jedoch nur sehr geringe Mengen des Aldehyds, welche diesen Geruch bedingen, so dass es für die Praxis nicht von Wichtigkeit scheint, die Quantität genauer zu bestimmen. Erhitzt man die Proben von Aldehydgrün im Wasserbade, so destillirt etwas Wasser ab, welches den Aldehydgeruch noch stärker an sich trägt; aus dem Farbstoffe ist jedoch, wenn man nicht sehr lange erhitzt, der Geruch noch nicht geschwunden. Das Aldehydgrün in Pulver zeigt den Geruch nicht, oder nur äusserst schwach. Als der Vf. die Proben von Aldehyd verbrannte, blieb stets ein nicht unbedeutender schwarzer Rückstand. Bei dem Grün in Pulverform war derselbe am geringsten, am grössten bei denen en pâte. Dieser Rückstand, der die anorganischen Bestandtheile repräsentirte, wurde erst durch sehr heftiges Glühen unter Luftzutritt weiss und wurde darauf untersucht. In allen Proben war Natron vorhanden, in 2 unter 5 Chlor, und in 4 unter 5 Kohlensäure. Die Gesammtmenge des Rückstandes betrug: beim flüssigen Farbstoffe 7,5 p. c., beim Farbstoffe en pâte 8,0 p. c, und beim Farbstoffe en poudre 2,3—3,5 p. c. der lufttrocknen Substanz. Die beiden letzten Proben waren in Pulverform, hatten ein dunkelgrünes Aussehen und man konnte in der Masse deutlich einige kleine hellgrüne Stückchen unterscheiden. Wurden diese mit einer Pincette sorgfältig ausgesucht und verbrannt, so zeigten sie einen bei Weitem grösseren Rückstand als die Masse, ein Beweis, dass diese die Träger der or-

ganischen Verunreinigungen seien. Behandelt man die hellen Stückchen mit heissem Wasser, so lösen sie sich auf, geben aber der Lösung eine bei Weitem schwächere Färbung als dies gleiche Mengen des dunkleren Pulvers thun. Die in den Rückständen vorgefundene Kohlensäure, an Natron jedenfalls gebunden, rührt offenbar von der Anwesenheit essigsaurer Salze vor der Verbrennung her. Es lässt sich die Essigsäure in der unverbrannten Probe auch auf das Deutlichste erkennen. Das Chlor im Rückstande rührt von dem zur Fällung des Farbstoffes verwendeten Chlornatrium her. Abgesehen von diesen anorganischen Verunreinigungen trägt das Aldehydgrün jedoch noch bei Weitem mehr organische, und zwar vor Allem unlösliche organische Farbstoffe, welche bei der Fabrication gebildet wurden und nicht entfernt worden sind. Das Aldehydgrün löst sich wohl niemals ganz in Wasser auf und im Allgemeinen muss das Unlösliche als werthlos, oftmals sogar als schädlich bezeichnet werden. Es stellt einen schmutziggrünen, bei einigen Proben fast schwarz gefärbten pulverigen Körper dar, der sich nicht sehr leicht abfiltriren lässt, vielmehr fast immer theilweise durch das Filter geht. Der Procentgehalt der käuflichen Aldehydgrüne an diesem Körper ist nicht bedeutend, aber immer gross genug, um den Farbenton beträchtlich zu schmälern. Wäscht man nach der Filtration den Rückstand gut aus, so erhält man ein dunkles, von glimmernden Stückchen durchsetztes Pulver, welches sich in Säuren mit schmutzig grünlichschwarzer Farbe löst und in Alkohol zum Theil löslich ist. Da Vf. fand, dass bei verschiedenen Proben sowohl die Menge als auch das Aussehen und Verhalten dieses Körpers verschieden war, so glaubte er eine nähere Untersuchung unterlassen zu müssen, da kein bestimmtes Resultat zu erwarten war. Der Rückstand ist jedenfalls ein Gemisch von vielen verschiedenen, durch die Einwirkung des Aldehyds auf Rosanilinsalze und ihre Verunreinigungen erhaltenen Körpern. Bei der Aldehydgrün-Bereitung macht sich unreines Aldehyd sehr zum Nachtheile des Farbstoffes geltend, und die Fabrikanten müssen gerade auf dieses ihre Aufmerksamkeit lenken. Wie gesagt, ist jedoch das Aldehydgrün auf den Aussterbe-Etat geschrieben und bald wird man es nur noch seinem Namen nach kennen. Die Färber, welche es jetzt noch anwenden, machen sich den Farbstoff zum grossen Theile selbst, stellen daher natürlich nur die Lösung dar und färben direct aus dem Bade. Sie erhalten auf diese Weise oft bessere Töne, als mit dem käuflichen Präparate, da sich sowohl durch das Fällen als auch durch Concentriren das Aldehydgrün zu seinem Nachtheile verändert. Als der Vf. mit seinen 5 Proben genau nach einer u. derselben Methode Seide färbte, erzeugten alle eine verschiedene Nuance: am tiefsten und etwas ins Blaue spielend färbte Probe I, während VI den gelblichsten Ton erzeugte, was jedoch den Werth für I nicht erhöhte; es hatte vielmehr von allen Proben die geringste Ausgiebigkeit.

Die geringe praktische Bedeutung des Aldehydgrüns veranlasste den Vf., dass er diesem eine geringere Aufmerksamkeit widmete, um das Jodgrün eingehender behandeln zu können. 32 Proben von käuflichem Jodgrün standen ihm hierbei zu Gebote und er konnte gerade bei diesem Farbstoffe am hervorragendsten den grossen Unterschied der Handelsproducte, aus verschiedenen Quellen bezogen, kennen lernen. Es ist selbstverständlich, dass ein Jodgrün en poudre, welches mit 30 Thlrn. pro Kilo bezahlt wird, an Güte einem solchen von 60 Thlrn. niemals gleichkommt; oft genug aber ist zu finden, dass Producte, für welche gleiche Preise gezahlt werden, sich in Betreff ihrer Güte und Ausgiebigkeit wie 1 : 2 verhalten. Das Jodgrün ist ein zu kostbarer und theurer Stoff, als dass der Praktiker seinen Werth nicht genau abzuschätzen gezwungen wäre, und es dürfte daher bei den mannigfaltigen Präparaten gerade hier oft eine Untersuchung am Platze sein.

Das erste *Jodgrün*, welches im Handel vorkam, war flüssig und stammte von der Bereitung des Jodviolets; es war ein Nebenproduct bei dessen Fabrication und entstand je nach der Dauer der Einwirkung in grösserer oder geringerer Menge. Man zog die Schmelze mit natronhaltigem Wasser aus und erhielt so die Lösung, welche als grüner Farbstoff verkauft wurde. Der Vf. hat eine solche Lösung, welche, im Wasserbade eingedampft, eine dunkelgrüne Masse hinterlässt, in welcher Jod in nicht unbeträchtlicher Menge nachweisbar ist, ferner aber Schwefelsäure, Natron und geringe Mengen Chlor. In dem flüssigen ersten Jodgrün sind stets noch Theile des violetten Farbstoffes, und daher kommt es, dass der Farbenton, welchen sie erzeugen, nicht das Feuer hat, welchen das käufliche Jodgrün en poudre oder en pâte entwickelt. Die Menge des Violets im flüssigen Jodgrün ist jedoch nicht bedeutend und bleibt, wenn man concentrirt, auf dem Boden des Gefässes zurück. Das flüssige Jodgrün wird nicht mehr gebraucht, da der Consument den Farbstoff jetzt in Teig- und Pulverform, ja selbst krystallisirt erhalten kann; die erste Darstellungsart ist jedoch im Wesen dieselbe geblieben und das Jodgrün ist noch immer gewissermassen ein Nebenproduct der Violet-Fabrication. In Frankreich wird jedoch in grossen Mengen das Jodviolet nur zur Bereitung von Jodgrün dargestellt; das durch einmalige Behandlung des Rosanilins mit Jodmethyl erhaltene Product wird in Violet und Grün geschieden, das Violet von Neuem mit Jodmethyl behandelt etc., bis der grösste Theil in den grünen Farbstoff übergeführt ist.

Zur Jodgrün-Bereitung werden allerdings meist möglichst reine Präparate angewendet, dennoch ist die Menge der gebildeten Nebenproducte recht bedeutend und die eigentliche Ausbeute an reinem Jodgrün sehr gering. Es kommt sowohl krystallisirtes, als pulverförmiges Jodgrün in den Handel; das erstere ist in der Regel reiner und weniger leicht der Verfälschung unterworfen. Es kommt jedoch auch das pulverige Jodgrün in grosser Reinheit auf unseren Farbmärkten vor. Im Uebrigen sind die aus verschiedenen Quellen bezogenen Proben sämmtlich verschieden; die zu erzielenden Töne sind sich ebenso wenig gleich, wie die Ausgiebigkeit, und es hält oft schwer, dem

einen oder anderen ohne Weiteres den Vorzug zu geben, weil die Vergleichung durch die mannigfaltigen, von Blaugrün bis ins eigentliche Gelbgrün spielenden Nuancen nicht immer leicht ist. Im Allgemeinen dürfte wohl die am meisten dem Blau zuneigende Jodgrünfarbe auch am meisten reines Jodgrün enthalten, doch sind auch hier Trugschlüsse möglich. Der Stich ins Gelbgrüne deutet stets auf die Anwesenheit eines gelben Farbstoffes, und zwar vor allen der Pikrinsäure. Es kann jedoch dieser gelbliche Ton, der auf der Faser sehr beliebt ist, durch blaue Farbstoffe, welche vorhanden sind, gemildert werden, und man kann daher ein Gemisch von Anilinblau, Jodgrün und Pikrinsäure für ein reines Jodgrün halten.

Durch Anwesenheit einer grösseren Menge blauer Farbstoffe, wenn zugleich Pikrinsäure vorhanden ist, leidet jedoch der mit dem Producte auf der Faser zu erzeugende Ton gewaltig und steht dem des reinen Jodgrüns sehr nach. Aus einigen Versuchen, welche der Vf. mit Gemischen von Blau, Gelb und Grün darstellte, sah er, dass ein Gehalt von 8—10 p. c. Anilinblau (wasserlöslich), mit entsprechenden Mengen Pikrinsäure der Jodgrünflotte zugemischt, den prachtvollen Ton des Jodgrüns nicht verdeckt, allerdings etwas vermindert. Deutlich lässt sich jedoch der Gehalt an Anilinblau oder sonstigen blauen Farbstoffen auch in weit geringeren Mengen als 8 p. c. bei künstlicher Beleuchtung erkennen. Das künstliche gelbe Licht giebt in der That das beste Erkennungsmittel für geringe Mengen Anilinblau. Grössere Mengen findet man, wenn man mit Pikrinsäure versetzt und mit Glycerin behandelt; das pikrinsaure Salz des Jodgrüns ist schwer löslich und man erhält bei Gegenwart von Blau eine tief blaugrüne Lösung. Da Pikrinsäure meist schon im Jodgrün vorkommt, indem ein grosser Theil des im Handel vorhandenen Jodgrüns das pikrinsaure Salz darstellt, so ist eine Fällung mit dieser gewöhnlich nicht nöthig, und durch Behandeln mit wenig Wasser erhält man die fremden Stoffe grösstentheils in Lösung.

Die Pikrinsäure und auch einige andere gelbe Theerfarben sind die hervorragendsten Beimengungen des Jodgrüns, ja bis vor Kurzem war der grösste Theil des im Handel existirenden Jodgrüns das pikrinsaure Salz der Farbbasis. Man erkennt diese Verbindung sofort an der Schwerlöslichkeit im Wasser, und ein etwas geübtes Auge auch an dem damit erzeugten Farbentone, auf chemischem Wege, wenn man sie mit Kali einige Zeit kocht und dann das entstehende pikrinsaure Kali, welches in Wasser schwer löslich ist, mit Cyankalium behandelt, um die bekannte Reaction auf Isopurpursäure, welche zuerst Carey-Lea angegeben hat, zu erhalten.

Dass das pikrinsaure Salz der Grünbasis nicht denselben Werth hat, wie dies beim reinen Farbstoffe der Fall ist, ist selbstverständlich. Der reine krystallisirte Farbstoff ist das jodwassersaure Salz nach Hofmann's Analyse von der Formel $C_{25}H_{33}N_3OJ_2$. Vf. suchte aus krystallisirtem Jodgrün diesen Körper rein darzustellen, was ihm jedoch nicht gelang, denn seine Analysen konnten nicht in Uebereinstimmung mit denen Hofmann's gebracht werden. Es muss dies hauptsächlich in dem verschiedenen Wassergehalte der Verbindungen liegen, welche man durch Krystallisirenlassen erhält.

Ausser der Pikrinsäure, welche zur Constitution des Jodgrüns gehört, wenn man das pikrins. Salz vor sich hat, ist in vielen Proben jedoch auch noch ein Ueberschuss dieser Säure, und zwar stets zum Nachtheile des Consumenten, vorhanden. Je mehr Pikrinsäure vorhanden, um so mehr neigt der erzielte Farbenton zum Gelbgrün hin, und wenn man sich mit bekannten Mengen eine Normalscala macht, kann man ziemlich genau bestimmen, wie viel Pikrinsäure hinzugemischt worden ist. Ausserdem wird jede folgende, aus demselben Bade gefärbte Probe, wenn man nicht neuen Farbstoff zufügt, bedeutend gelber als die vorhergehende, und schliesslich kann man eine ziemlich gelbe Lösung erhalten, sobald man das Bad mit Wolle oder Seide erschöpft. Wenn man die Menge der Pikrinsäure bestimmen will, so kann dies durch Behandeln des Jodgrüns mit Kali, eiliges Abfiltriren, Waschen mit kaltem Wasser und Wägen des Rückstandes geschehen. Die Resultate sind jedoch ungenau, da das pikrinsaure Kali keineswegs unlöslich erscheint. Das pikrinsaure Grün, wenn Vf. sich dieser Bezeichnung bedienen darf, enthält oftmals noch geringe Mengen des violetten Farbstoffes, während man dies vom krystallisirten Jodgrün nicht sagen kann; wenigstens seine Proben von deutschem, französischem und englischem krystallisirten Jodgrün sind von dem Violet ganz frei. In zehn Proben unter den Jodgrünen konnte deutlich noch die Gegenwart von Violet erkannt werden, eine quantitative Trennung war jedoch vollständig unmöglich.

In den meisten Proben ist noch freies, oder vielmehr an andere Basen als an die Farbbasis gebundenes Jod vorhanden und auch das pikrinsaure Grün ist nicht jodfrei. Zur Bestimmung des Jods hat Vf. unter Zerstörung des Farbstoffes Jodkalium dargestellt und in diesem das Jod nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. Wie er sich überzeugt, kommt manchmal neben Jod Chlor und oftmals Brom vor. Ersteres wird, nachdem man durch Kali in die entsprechenden Kaliverbindungen übergeführt hat, mit salpetersaurem Palladiumoxydul bestimmt, letzteres nach der bekannten Methode durch Berechnung der Differenz zwischen Chlor und Bromsilber mit Silberlösung. Das im Jodgrün vorgefundene Chlor rührt jedenfalls von dem Fällungsmittel her (Chlornatrium), während Brom, von angewendetem Brommethyl stammend, in die Constitution der Verbindung gehört. Ist Chlor in grösserer Menge vorhanden, so ist wohl eine absichtliche Verfälschung mit anorganischen Salzen zu vermuthen. Vf. kommt auf diese noch näher zurück. In vielen Jodgrüns findet sich essigsaures Natron als natürliche Beimengung vor, und beim Verbrennen auf Platinblech erhält man daher ein kohlensäurehaltiges Product, von der Zersetzung des essigsauren Salzes herrührend. Wie im Aldehydgrün, so findet sich auch im Jodgrün ein das Färberesultat beeinträchtigender,

dunkler, fast schwarzer Körper. Vf. erhielt ihn bei der Fällung des Violets, welches noch in einigen Proben vorhanden war, als eine in Alkohol unlösliche Masse, welche in Säuren jedoch löslich war und sich auf der Faser schmutziggrün niederschlägt. Vf. untersuchte den Stoff, erhielt aber bei allen Proben verschiedene Resultate, so dass man annehmen kann, der Körper sei ein Gemisch mehrerer Verunreinigungen, die in Wasser, wenn es alkalisch ist, und in Alkohol unlöslich sind. Ein geringer Theil dieses Productes geht durch neutrales und alkalisches Wasser jedoch stets in Lösung, so dass man annehmen muss, dass derselbe mit dem Violet nicht vollständig ausgefällt wird. Die Menge der eben beschriebenen Verunreinigungen ist nicht gross und beim krystallisirten Grün hat Vf. sie gar nicht gefunden; aber sie ist dennoch oftmals gross genug, um die Schönheit der Farbe zu beeinträchtigen. Was die Echtheit und Widerstandsfähigkeit des Jodgrüns je nach seiner Darstellung und Constitution angeht, so verweist Vf. auf seine Arbeit „Ueber den Echtheitsgrad der Theerfarbstoffe.“ (Techniker, Musterzeitung.)

Das pikrinsaure Salz zeigt im Allgemeinen eine grössere Haltbarkeit, als die krystallisirte Verbindung „jodwasserstoffsaures Salz“, indem sich die Jodverbindung durch die Sonne schneller zersetzt, als die Pikrinsäure-Verbindung.

In dem krystallisirten Jodgrün fand Vf. einige Male kleine hellgrüne Stückchen zwischen den Krystallen; dieselben liessen sich mit blossem Auge deutlich erkennen und entbehrten augenscheinlich jeder Krystallisation. Wenn man dieselben ausliest und in Wasser löst, so geben sie eine ziemlich dunkle Flüssigkeit, in der sich sehr wohl färben lässt. Die kleinen hellgrünen Stückchen enthalten somit eine bedeutende Menge Farbstoff und bestehen im Uebrigen aus kohlensaurem Natron. Mehrere Proben krystallisirten Jodgrüns enthielten jedoch diese Beimengung, die offenbar zu den natürlichen zu zählen ist, nicht.

Das krystallisirte Jodgrün hat manchmal einen eigenthümlichen Geruch, welcher, wenn man dasselbe mit Wasser übergiesst und erhitzt, mit dem abdestillirten Wasser in die Vorlage geht. Lässt man das Product dann wieder krystallisiren, so ist es geruchlos, ein Beweis, dass der den Geruch hervorrufende Körper mit den Wasserdämpfen destillirbar ist. Die Menge des riechenden Körpers ist so gering, dass das Isoliren desselben aus dem Wasser nicht möglich war. Es scheint eine flüchtige Jodverbindung, aber nicht Jodmethyl zu sein.

Die absichtlichen Verfälschungen des Jodgrüns sind, wie Vf. an 5 Proben unter seinen 32 sah, offenbar keine Seltenheit. Sie mögen nun durch die Hand des Händlers oder die des Fabrikanten geschehen, unter allen Umständen ist bei dem hohen Preise des Jodgrüns stets eine bedeutende Schädigung des Consumenten die Folge der Verfälschung. (Die 5 vom Vf. als absichlich verfälscht erkannten Proben sind aus den Händen von Consumenten und Händlern.)

Wie schon beim Fuchsin erwähnt, spielt der Zucker bei der Anilinverfälschung eine bedeutende Rolle, und so enthalten auch zwei der Jodgrünproben Zucker. Derselbe wurde bestimmt und betrug ca. 18 p. c. des lufttrocknen Pulvers. Die mit Zucker verfälschten Proben waren nämlich in Pulverform. Ueber das Absichtliche der Zuckerbeimengung kann beim Jodgrün wohl kaum ein Zweifel sein; es ist unerklärlich, wie durch die Fabrication ein Zuckergehalt in das Product gelangen sollte.

Eine sinnreiche Verfälschung des Jodgrüns beobachtete der Vf. an einer krystallisirten Probe, aus England stammend. Dieselbe enthielt nämlich Blei und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach an Pikrinsäure gebunden. Als Vf. die Probe auf dem Platinbleche verbrannte, erfolgte eine kleine Verpuffung, die er sich Anfangs nicht zu erklären wusste. In die angesäuerte Lösung wurde nun Schwefelwasserstoff geleitet und es entstand ein schwarzer Niederschlag, der bald als Schwefelblei recognoscirt wurde. Vf. kann nicht annehmen, dass durch irgend eine uns unbekannte Fabricationsmethode bei der Darstellung des Jodgrüns Bleiverbindungen angewendet werden, und man muss die Beimischung ebenso wie den Zucker als absichtliche Verfälschung bezeichnen. Das gefundene Blei wurde auch quantitativ bestimmt und ergab die Probe einen Gehalt von 10 p. c. Blei (metallisch), was, wenn man annimmt, dass das Blei an Pikrinsäure gebunden in der Probe vorkommt, einem Gehalte von 21 p. c. pikrinsaurem Blei entspricht. Pikrinsäure konnte mit Leichtigkeit nachgewiesen werden und Alles deutet auf eine Verfälschung mit pikrinsaurem Blei hin. Das Product sah nicht auffallend aus, obgleich sich die Farbe der Krystalle etwas von den reinen Proben unterschied. Die mit der verfälschten Probe gefärbten Stoffe liessen jedoch den Unterschied leicht hervortreten und glichen am meisten den mit dem pikrinsauren Grün gefärbten Mustern. Die beiden letzten verfälschten Proben enthielten: die eine Chlornatrium, die andere Magnesia in ungewöhnlicher Menge. Die Proben waren pulverförmig und zu sehr billigem Preise verkauft, so dass man hier von einer Art Convenienzverfälschung reden könnte. Die anorganischen Bestandtheile wurden nach Verbrennen des Farbstoffes in bekannter Weise bestimmt und enthielt Probe IV gegen 14 p. c. Kochsalz und V gegen 26 p. c. Magnesia. Die mit Kochsalz versetzte Probe löste sich nur schwer in Wasser.

Einige grüne Anilinfarben, welche der Vf. aus Frankreich bezogen und die den Namen „Anilingrün“ führten, sind Gemische von krystallisirtem und mit Pikrinsäure gefällten Grün und werden zum Preise des krystallisirten Jodgrüns verkauft. Man erkennt das Gemisch sehr leicht, wenn man mit kaltem Wasser die Probe übergiesst, kurze Zeit stehen lässt und die blaugrün gefärbte Flüssigkeit vom Rückstande abgiesst. Der Rückstand enthält dann das pikrinsaure Salz und zeigt, mit heissem Wasser behandelt, die charakteristisch gelbgrüne Farbe, welche, wenn man mit den beiden

Lösungen Seide färbt, sofort erkannt wird, da sich, im Falle pikrinsaures Grün zugegen war, die mit dem Rückstande gefärbte Probe ganz anders, als die mit dem ersten wässrigen Auszuge behandelte, ausnimmt.

Vf. möchte noch auf einen Körper aufmerksam machen, welcher dem Jodgrün, besonders dem en poudre, leicht beigemischt werden könnte, ohne dessen äusseres Ansehen zu verändern, auf welchen der Consument stets fahnden muss: „das Chromoxyd". Man wird durch Behandlung mit Wasser das Chromoxyd im Rückstande behalten und nach Auflösung und Fällung bestimmen können. Vf. hat zwar keine derartige Verfälschung vorgefunden, erfuhr jedoch von einem Consumenten, dass er ein Jodgrün aus den Händen eines deutschen Händlers erhalten habe, welches nach seiner Behandlung mit kochendem Wasser einen bedeutenden Rückstand hinterlassen hätte. Obgleich er nichts mehr von der bereits verbrauchten Probe bekommen konnte, so glaubte er doch nach den Beschreibungen, den unlöslichen und somit für die Färberei vollständig werthlosen Körper für Chromoxyd halten zu müssen, was ihm zu dieser Bemerkung veranlasst.

Vohl und Eulenburg besprachen früher (Dingler's Journ. 197. S. 63; Chem. News 1870. S. 107) eine Beimengung von Arsenik und Pikrinsäure, welche mit Jodgrün gefärbte Stoffe tragen sollen. Es kann dieser Umstand, der sicher der Erwähnung werth ist, zu den Verfälschungen des Jodgrüns nicht gerechnet werden, weil jedenfalls die Arsensäure oder arsenige Säure an irgend ein Metall, wohl Chrom oder Kupfer, erst während des Färbeprocesses gebunden wurde, um an Jodgrün zu sparen. Der directe Zusatz von arsenigsaurem Kupfer oder Schweinfurter Grün würde dem Jodgrünpulver, wie man das leicht versuchen kann, ein zu helles Aussehen geben und natürlich im Färbebade ungelöst und nutzlos sein. Eine Färberei jedoch mit Jodgrün und darauf mit Schweinfurter Grün ist sicherlich nicht unmöglich. Vf. hat, so sehr er sich darum bemühte, dennoch keine derartige Probe gefunden.

Das schönste Jodgrün unter den 32 Proben des Vf's. war krystallisirt und stammte aus der Fabrik von H. Siegle in Stuttgart. Ueberhaupt scheinen die deutschen Fabriken in der Grünfabrication den ausländischen voraus zu sein; aus den ihm zu Gebote stehenden englischen und französischen Producten muss der Vf. wenigstens den Schluss ziehen. (Muster-Ztg. 22. 6. 18. 27. 35. 42 und 50.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 10. **5. März 1873.**

Chemisches Central-Blatt.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Burding, Kurze Betrachtung über die grosse Bedeutung des *Aethers in der Natur*. (C. r. **75**. 1602.)

Moutier, Ueber die *thermischen Effecte der Magnetisirung*. (C. r. **75**. 1619.)

Trèves. Ueber den *Elektromagnetismus*. (C r. **75**. 1624.)

Th. de Moncel, Ueber die *zufälligen Ströme in einer Telegraphenleitung*, welche einerseits in der Luft isolirt endigt. (C. r. **75**. 1622.)

S. Solaro, Ueber die unmittelbare *Ursache der Variation des Erdmagnetismus*. (C. r. **75**. 1638.)

E. Mulder, *Vorlesungsversuche mit dem Thermoanalysator*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1078.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

V. Meyer und **A. Rilliet**, Ueber die *Nitroverbindungen der Fettreihe*. Bei wiederholter Darstellung des von M. in Gemeinschaft mit STÜBER erhaltenen Nitromethans (C.-Bl. 1872. 580) schien es auffallend, dass die Ausbeute jedesmal grösser war, als die Gleichung $\Theta H_3N\Theta_2 + Na\Theta H = H_2\Theta + \Theta H_2(N\Theta_2)Na$ verlangte. Man vermuthete, dass sich bei dieser Reaction zunächst eine Alkoholverbindung des Nitromethans bilde, die erst bei längerem Liegen über Schwefelsäure in die alkoholfreie Verbindung übergehe. Diese Vermuthung hat sich nun auch durch den Versuch bestätigt. Uebrigens verhalten sich die analogen Nitroverbindungen nicht so, da man weder bei dem Nitroäthan, noch bei den nachher zu beschreibenden Nitropropanen eine ähnliche Erscheinung beobachtet hat. In Betreff des Natriumnitromethans bemerkt Vf. noch, dass dasselbe sich an der Luft rasch zersetzt und dass seine conc. wässrige Lösung plötzlich nach einigen Minuten von selbst unter Schäumen und starker Erhitzung zerfällt. — Die Quecksilberverbindung des Nitromethans besitzt ausserordentlich explosive Eigenschaften. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Natriumnitromethan erhielten die Vff. einen Körper, der wahrscheinlich Nitroaceton ist, und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumnitroäthan wurde ein krystallinisch erstarrender und leicht schmelzender Körper erhalten, der wahrscheinlich dem Nitro-Aethylmethylketon, $\Theta_2H_4N\Theta_2—\Theta\Theta—\Theta H_3$, entspricht. — Versuche zur Darstellung von Nitro-Essigsäure aus Chlorkohlensäureäther und Natriumnitromethan haben noch zu keinem befriedigenden Abschlusse geführt.

Bromnitroäthan wird mit der grössten Leichtigkeit erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von Natriumnitroäthan oder das mit der äquivalenten Menge wässriger Kalilauge vermischte Nitroäthan tropfenweise mit Brom versetzt. Der Körper entsteht nach der Gleichung $\Theta_2H_4(N\Theta_2)K + Br_2 = KBr + \Theta_2H_4(N\Theta_2)Br$. Zu bemerken ist jedoch, dass die

Analyse des Productes zwar in Bezug auf Θ, H und N übereinstimmende Zahlen lieferte, den Bromgehalt jedoch zu hoch angab. Der eigentliche Zweck, welchen die Vff. bei der Darstellung dieses Körpers verfolgten, war die Ueberführung desselben in Nitro-Aethylalkohol nach dem Schema $\Theta_2H_4(N\Theta_2)Br + K\Theta H = KBr + \Theta_2H_4(N\Theta_2)\Theta H$ zu erhalten. In der That wurde eine im Aeusseren dem pikrins. Kali ausserordentlich ähnliche Verbindung erhalten, welche schön gelbe, atlasglänzende Blättchen bildet und sehr explosive Eigenschaften besitzt. Ihre nähere Untersuchung wird M. mit Chojnacki unternehmen. Er hält den Körper für das Kalisalz des Nitroalkohols, $\Theta_2H_4\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta K\end{matrix}\right.$.

Normales Nitropropan. Normales Jodpropyl zu trocknem salpetrigs. Silber (etwas mehr als die theoretische Menge) gegossen, wirkt auf dasselbe unter lebhafter Erwärmung ein. Es ist gut, das Nitrit mit seinem gleichen Volumen Sand zu mengen. Das Hauptproduct der Reaction ist das normale Nitropropan $\Theta H_3—\Theta H_2—\Theta H_2—N\Theta_2$. Es bildet ein farbloses durchsichtiges, leicht bewegliches Oel, welches mit Wasser nicht mischbar und nur so wenig schwerer als dieses ist, dass die Tropfen desselben, in Wasser gebracht, erst nach längerem Hinundherschwenken zu Boden sinken. Der Siedepunkt liegt bei 122 bis 127°C., also ca. 12° höher als der des Nitroäthans (111—113), welches seinerseits wiederum um die nämliche Differenz höher siedet als das Nitromethan. In seinem Verhalten gleicht es dem Nitroäthan ausserordentlich; sein Geruch ist ätherartig, doch von dem des Nitroäthans deutlich zu unterscheiden. In wässriger Kalilauge löst es sich, wie Nitroäthan, unter Erwärmung; mit alkoholischer Natronlauge versetzt, erstarrt das Nitropropan desgleichen augenblicklich unter Erwärmung zu einer weissen Salzmasse, mit alkoholischer Kalilauge erwärmt es sich, giebt indess, wie Nitroäthan und -Methan, keinen Niederschlag. Die Natriumverbindung, mit Alkohol ausgewaschen u. über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, bildet ein weisses Pulver, das beim Erhitzen wie die Aethanverbindung verpufft. Die Zusammensetzung derselben ist, wie durch die Analyse festgestellt wurde und wie vorauszusehen war: $\Theta_3H_6(N\Theta_2)Na$. Die Natriumverbindung, in Wasser gelöst, giebt, wie die entsprechenden Verbindungen des Aethans und Methans, sehr charakteristische Fällungen mit schwerem Metallsalze: Silbernitrat erzeugt einen weissen, allmälig hellbraun werdenden, Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen, Bleizucker einen weissen Niederschlag; Chlorbarium giebt keine Reaction, Eisenchlorid eine tief blutrothe, Kupfervitriol eine schön grüne Lösung. Diese Reactionen erlauben, ganz abgesehen von dem verschiedenen Siedepunkte, das Nitropropan scharf sowohl vom Nitromethan als Nitroäthan zu unterscheiden. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1029.)

V. Meyer und **C. Chojnacki**, Ueber die *Nitroverbindungen der Fettreihe.* Die Darstellung des früher beschriebenen *Nitroäthans* aus Jodäthyl und Silbernitrat wird zunächst mit einer Modification beschrieben, welche zum Zweck hat, die vollständige Umsetzung der auf einander reagirenden Körper zu bewirken. — *Pseudonitropropan* entsteht durch Einwirkung des Pseudopropyljodürs auf salpetrigsaures Silber, eine Reaction, die bereits Silva im Jahre 1869 zur Darstellung des Salpetrigsäure-Isopropyläthers ausgeführt (C.-Blatt 1869. 899), dabei aber die Entstehung des Pseudonitropropans übersehen hat. Die genannten Körper wirken unter Erwärmung auf einander ein. Durch Destillation erhält man ein zwischen 112—117° siedendes Product, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem normalen Nitropropan besitzt, von demselben sich aber durch seinen um 10° niedriger liegenden Siedepunkt unterscheidet; es ist nur wenig schwerer als Wasser, erstarrt, mit alkoholischer Natronlauge versetzt, zu einer weissen Masse, welche, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse die Formel $\Theta_3H_6(N\Theta_2)Na$ ergab. Diese Natriumverbindung unterscheidet sich von der des normalen Nitropropans durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol und namentlich in Wasser. Mit Metallsalzen giebt es folgende Reactionen: salpeters. Silber, hellgelber, sich sehr schnell schwärzender Niederschlag; Eisenchlorid, blutrothe Lösung; Kupfervitriol, grün gefärbte Lösung; Quecksilberchlorid, weisser krystallinischer; salpeters. Quecksilberoxydul, schwarzflockiger Niederschlag; Bleizucker und Chlorbarium keine Fällung. Als charakteristischer Unterschied der beiden Nitropropane ist daher hervorzuheben, dass die Natriumverbindung des normalen durch Bleizucker gefällt, die des Pseudo-N. durch dasselbe Reagens nicht gefällt wird. — Die Vff. erwähnen ferner, dass auch Dijodüre mit salpetrigsaurem Silber ähnliche Reactionen geben. So haben sie z. B. gefunden, dass das Aethylenjodid, $\Theta_2H_4J_2$, ein in Wasser untersinkendes Oel liefert, das sich bei der Probe mit Kalium stickstoffhaltig erwies. Endlich erwähnen sie, dass auch zwischen Jodallyl und salpetrigsaurem Silber eine stürmische Reaction stattfindet. Sie sind mit der Untersuchung der beiden Producte beschäftigt. Da die Reactionen der Natriumverbindungen der bisher dargestellten nitrirten Kohlenwasserstoffe (Natriumnitromethan, -nitroäthan, -nitropropan normal und -nitropropan pseudo) für die Erkennung derselben sehr charakteristisch sind, so geben die Vff. hierüber eine übersichtliche tabellarische Zusammenstellung. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1034.)

R. Wagner und **B. Tollens**, *Cyankohlensäure-Allyläther.* Die Vff. haben das früher (C.-Bl. 1872. 612) dargestellte Allylalkoholdicyanür genauer untersucht. Dasselbe erwärmt

sich mit rauchender Salzsäure stark, wobei sich ein ätherisches Liquidum und ein weisser krystallinischer Körper bilden. Die Flüssigkeit siedet bei 45°, wobei eine chlorallylhaltende Flüssigkeit übergeht (bis 80°) und hierauf steigt das Thermometer rasch bis 133°, worauf zwischen 133 und 136° ca. die Hälfte des ursprünglichen Productes als farblose, senfartig riechende Flüssigkeit gewonnen wird. Die Analysen dieses letzteren Productes zeigten, dass dasselbe *Cyankohlensäure-Allyläther*, $CN-COOC_3H_5$, ist. Der krystallinische Rückstand, von dem die ölige Flüssigkeit abgegossen war, wurde aufgelöst, von etwas Unlöslichem abfiltrirt und eingedampft, darauf wieder gelöst, von einer wieder abgeschiedenen Menge des unlöslichen Körpers abfiltrirt und das Eindampfen noch einmal wiederholt. Die Lösung gab mit Kali reinen Ammoniakgeruch und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der 44,01 p. c. Platin enthielt. Folglich hat sich Chlorammonium gebildet. Der oben erhaltene schwer lösliche Rückstand wurde gut ausgewaschen und getrocknet. Er löste sich beim Kochen in Wasser, krystallisirte beim Erkalten in Nädelchen und erwies sich als *Oxamid*. Ferner liessen sich in fast allen Flüssigkeiten ziemlich beträchtliche Mengen Blausäure nachweisen, dagegen keine Ameisensäure. Auch waren zuweilen die Salmiaklösungen röthlich gefärbt und es schieden sich geringe Mengen eines bräunlichen, in Warzen krystallisirenden Körpers ab. — Es hat sich also das Allylalkoholdicyanür unter Bildung von Cyankohlensäure-Allyläther, Ammoniak, Oxamid und Allylchlorür zersetzt. In der Kälte giebt das Allylalkoholdicyanür zwei Reactionen:

$$\underset{\text{Allylalkoholdicyanür}}{C_3H_5(CN)_2OH} + H_2O + HCl = \underset{\text{Allylchlorür}}{C_3H_5Cl} + \underset{\text{Oxamid}}{(CONH_2)_2} \quad \text{und}$$

$$\underset{\text{Allylalkoholdicyanür}}{C_3H_5(CN)_2OH} + H_2O + HCl = \underset{\text{Cyankohlensäure-Allyläther.}}{CN.COOC_3H_5} + NH_4Cl$$

Mit heisser Salzsäure geht die Reaction weiter, die Säure zersetzt den Cyankohlensäure-Aether völlig, es bildet sich viel Salmiak, ferner Oxyalsäure in bedeutender Menge und, wie es scheint, Allylchlorür. Es vollendet sich also die bei der Einwirkung von kalter Salzsäure eintretende Reaction mit heisser Säure in gleichem Sinne.

$$\underset{\text{Cyankohlensäure-Allyläther.}}{\begin{array}{l}CN\\|\\COOC_3H_5\end{array}} + 2H_2O + 2HCl = \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{array}{l}COOH\\|\\COOH\end{array}} + \underset{\text{Allylchlorür.}}{C_3H_5Cl} + NH_4Cl$$

Das Cyan, welches mit dem Allylalkohol verbunden war, ist somit als Oxalsäure ausgetreten, u. als Mittelglied dieser Umwandlung hat sich die Cyankohlensäure ergeben, welche folglich sowohl aus Cyan als auch (Weddige) aus Oxalsäure gebildet werden kann. (Ber. Chem. Ges. 5. 1045.)

G. A. Barbaglia, Ueber eine *polymere Modification des Isobutylaldehyds.* Isobutylaldehyd wurde nach dem von Pfeiffer angegebenen Verfahren aus Isobutylalkohol durch Behandlung mit sehr verdünnter wässriger Chromsäure dargestellt. In die constant bei 61—62° siedende Flüssigkeit wurde dann unter starker Abkühlung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet, worauf sich nach etwa ¼ Stunde ein weisser krystallinischer Körper aus der Flüssigkeit abschied. Dieser bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, feine seideglänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich und in Alkohol, noch mehr in Aether, löslich sind. Der Körper schmilzt bei 59—60° und erstarrt bei 50—51°. Er destillirt mit dem Wasserdampfe und sublimirt leicht ohne Zersetzung. Bei öfterer Wiederholung der Operationen mit absolut reinem Aldehyd erhielt man dieselben Resultate. Prüfung auf Chlor in der mit rauchender Salpetersäure zersetzten Verbindung gab ein negatives Resultat. Die Analyse führte zu der Formel C_4H_8O. Die Dampfdichtebestimmung ergab in zwei Versuchen 105,55 und 103,76, woraus sich die Formel $C_{12}H_{24}O_3$ berechnet, die 108 verlangt. Die Verbindung ist daher *Paraisobutylaldehyd*. Die Umstände, unter welchen sich diese polymere Modification bildet, vermag Vf. noch nicht genau anzugeben. (Ber. Chem. Ges. 5. 1052.)

H. Byasson, Ueber die *Spaltung des Chloralhydrats* durch Einwirkung von Glycerin in der Wärme. Durch frühere Untersuchungen über das Chloralhydrat (C.-Bl. 1871. 519; 1872. 485) ist Vf. zu einer Reihe von Schlussfolgerungen gelangt, die er in Folgendem zusammenstellt. In physiologischer Hinsicht wirkt das Chloralhydrat zugleich durch seine beiden Spaltungsproducte wie Chloroform und Ameisensäure. In chemischer Hinsicht ist hervorzuheben, dass sich Schwefelwasserstoff ebenso wie Wasser mit dem Chloralanhydrid verbinden und ein Sulphhydrat bilden kann, welches eine ähnliche hypnotische Wirkung besitzt wie das Hydrat. Ferner erinnert Vf. daran, dass er durch Einwirkung von Glycerin auf Oxalsäure nicht in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung direct Ameisenäther gewonnen hat. — Da das Chloralhydrat die Elemente des Chloroforms und der Ameisensäure enthält, so lag es nahe, zu versuchen, ob es nicht direct und ohne Einwirkung von Alkalihydrat in diese beiden Körper zu spalten sei. Der folgende Versuch hat diese Voraus-

setzung bewahrheitet. Wenn man Chloralhydrat in seinem fünffachen Gewichte syrupförmigen Glycerins löst und die Lösung in einer mit Vorlage versehenen Retorte erwärmt, so beobachtet man Folgendes: Bei 110° beginnt eine eigenthümliche Reaction und hält bis etwa 230° an; bei dieser Temperatur färbt sich das Glycerin stark, wird dick und deshalb unterbrach man den Process bei diesem Punkte. Das Condensationsproduct im Recipienten ist flüssig u. theilt sich in zwei Schichten, die untere ist Chloroform, die obere enthält Ameisensäure, Chlorwasserstoffsäure, Ameisensäure-Allyläther und Chloralhydrat in Wasser gelöst. Die Menge des entstandenen Chloroforms betrug im Mittel mehrerer Versuche 31 p.c. des angewandten Chloralhydrates. Die Entstehung des Ameisensäureallyläthers, schon von TOLLENS bei der Spaltung der Oxalsäure durch Glycerin beobachtet (Jahrber. 1868. 470), ist eine secundäre Erscheinung, sowie auch das Auftreten der Chlorwasserstoffsäure. Beide Körper finden sich in verhältnissmässig geringer Menge, ersterer rührt von der Zersetzung des Glycerins durch die Wärme u. der gleichzeitig im status nascendi auftretenden Ameisensäure her; letzterer entsteht durch die Zersetzung des Chloroforms. Der Ameisensäure-Allyläther, von welchem auf diesem Wege etwa 35 C.-C. gewonnen wurden, ist durch seinen Siedepunkt (83—85°) und sein spec. Gew. (0,934) charakteristisch. Um die hier beschriebenen Resultate zu erhalten, ist es nöthig, das Glycerin in syrupdickem Zustande anzuwenden; fügt man Wasser hinzu, so destillirt der grösste Theil des Chloralhydrates unzersetzt über. — Um über die Constitution des Chloralanhydrids und des Chloralhydrates neue Aufschlüsse zu gewinnen, beabsichtigt Vf, das Chloralalkoholat und das Chloralsulphhydrat einer analogen Einwirkung zu unterwerfen. Es erscheint möglich, das gleiche Spaltungsverfahren noch auf eine grössere Anzahl organischer Körper auszudehnen. Die Trichloressigsäure spaltet sich in Chloroform und Kohlensäure. Allein Vf. hat den Vorgang noch nicht genügend experimentell studirt, um genauere Angaben darüber machen zu können. (C. r. 75. 1628.)

A. Commaille, Ueber *Parathionsäure* und *Thioamylsäure* (isomer mit der Sulphanylsäure), welche sich in den Mutterlaugen des Corallins finden. ALFRAISE hat neuerlich gezeigt, dass sich, wenn man Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure in passender Weise auf einander einwirken lässt, in den Mutterlaugen, aus welchen das Corallin sich abgeschieden hat, Parathionsäure findet. Ausser dieser Säure hat Vf. in denselben Mutterlaugen noch eine andere mit der Sulphanylsäure isomere Säure aufgefunden, welche er Thioamylsäure nennt. Um beide Säuren zu erhalten, werden die Mutterlaugen concentrirt und wiederholt erhitzt, bis sie, mit Wasser versetzt, keinen Farbstoff mehr abscheiden. Man setzt dann Bleioxyd hinzu und erhitzt zum Sieden. Die heisse Flüssigkeit wird filtrirt und aus ihr scheidet sich beim Abkühlen eine flockige, schön roth gefärbte, bleihaltige Substanz ab, deren genaueres Studium Vf. später vorzunehmen gedenkt. Die aufs Neue filtrirte Flüssigkeit giebt zuerst Krystalle von parathionsaurem Blei und dann solche von thioamylsaurem Blei, welch letzteres Salz viel leichter löslich ist als das erstere. — *Parathionsaures Blei* krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche sich durch längeres Waschen mit kaltem oder warmem Wasser in ein löslicheres und ein unlöslicheres weisses perlmutterglänzendes Salz zersetzen. Das erstere hat die Formel $2(C_4H_5O_7S_2)3PbO + 4aq$; das letztere erhält man durch Wasser umkrystallisirt in langen, sternförmig gruppirten Prismen oder bei langsamer Verdunstung in sehr grossen, dicken, harten, schiefen rhombischen Prismen. Es hat die Formel $C_4H_5O_7S_2,PbO,HO$. Es wurde ferner dargestellt ein anderthalbbasisches und ein einbasisches Natriumsalz, letzteres von der Formel $C_4H_5O_7S_2,NaO$. Die Parathionsäure, wie sie durch Zersetzung des Bleisalzes erhalten wird, bildet eine syrupartige Flüssigkeit, welche weder durch Barytwasser, noch durch Bleiessig gefällt wird. — *Thioamylsäure* und deren Salze. *Bleisalz* krystallisirt in langen seideglänzenden, in Wasser sehr löslichen, in absolutem Alkohol löslichen, in reinem Aether unlöslichen Nadeln, schmeckt süsslich bitter u. hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_7S_2,PbO,HO$. *Bariumsalz*, kleine, aus sehr feinen prismatischen Nadeln gebildete Massen, deren Formel $C_{10}H_{11}O_7S_2,BaO,{}^1/_2HO$ ist. *Kaliumsalz*, weiss, bitter, wasserfrei, in Wasser und absolutem Alkohol löslich, in reinem Aether unlöslich, in schiefen zugespitzten Prismen krystallisirend; beim Glühen schwefelsaures Kalium hinterlassend. *Ammoniumsalz*, in schiefen Prismen krystallisirend, wasserfrei, neutral, bitter, sehr löslich in Wasser, nicht zerfliessend, von der Formel $C_{10}H_{11}O_7S_2,NH_4O$. *Zinksalz* entsteht leicht durch Einwirkung der freien Säure auf Zink; metallisch, schwach bitter schmeckend, sehr löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol, in schiefen Prismen krystallisirend. *Freie Thioamylsäure* wird erhalten durch Zersetzen des Bleisalzes mittels verdünnter Schwefelsäure, Hinzufügung von 90 proc. Alkohol, Filtriren und Concentriren über Schwefelsäure. Lange, dünne, verfilzte Nadeln oder lange Prismen mit rechtwinkliger Basis. Die Nadeln zerfliessen rasch. Diese Säure schmilzt weder, noch sublimirt sie; sie giebt Wasser ab, bevor sie sich zersetzt, löst sich in Wasser in allen Verhältnissen, leicht in absolutem Alkohol und sehr wenig in reinem Aether; einige Zeit bei Siedehitze erhalten, zersetzt sie sich leicht und wird dann durch Chlorbarium gefällt. Mit Kali geschmolzen, giebt sie keine Spur von Oxalsäure. Die Thioamylsäure ist sehr hygroskopisch. Mit der Sulphamylsäure hat die Thioamylsäure ihre Hygroskopicität und ihre

Löslichkeit in absolutem Alkohol gemein; beide Säuren krystallisiren übrigens in feinen Nadeln, die Thioamylsäure leichter als die Sulphamylsäure. Sie schmeckt bitter, wie auch ihre Salze, deren Krystalle perlmutterglänzend erscheinen. Die Salze sind alle in Wasser und Alkohol und einige in Aether löslich. Die Ammoniaksalze sind wasserfrei und beide Säuren sind einbasisch. Die Thioamylsäure ist viel beständiger als ihr Isomeres. Die Salze der Sulphosäure zersetzen sich an der Luft unter Entwickelung von Amylwasserstoff, die der Thiosäure zeigen dieses Verhalten nicht. Das Bleisalz der letzteren zersetzt sich, wenn es gelöst ist, weder in der Wärme, noch in der Kälte. (C. r. **75**. 1630.)

A. Oppenheim, Ein *Aether der Brenztraubensäure*. Brenztraubensaures Silber wurde durch Fällen einer kalt gesättigten Lösung von brenztraubensaurem Natrium mit salpetersaurem Silber dargestellt. Dasselbe bildet eine grauweisse steife Gallerte und hält sehr viel Wasser zurück. Durch Auspressen und Trocknen im leeren Raume wird das Salz trocken erhalten. Es erleidet mit Jodmethyl Wechselzersetzung unter Entstehung von *brenztraubensaurem Methyl*, eine helle Flüssigkeit, welche zwischen 134 und 137° siedet; spec. Gew. 1,154. Der Aether besitzt einen entschieden acetonartigen Geruch und giebt mit saurem Natriumsulphit eine krystallisirte Verbindung. Vf. möchte daher für denselben die Formel $CH_3—CO—CO_2CH_3$ festhalten, welche durch die Versuche von Wichelhaus und Klimenko wahrscheinlich gemacht worden ist. Schwach wasserentziehende Mittel, wie Harnstoff, wirken nicht auf den Aether ein; mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäureanhydrid giebt er braune Flecken. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1051.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

H. Abeljanz, Ueber die Einwirkung des *Kaliums auf Benzol* und des *Bromäthyls auf Naphtalinkalium*. Gestützt auf die starke Reactionsfähigkeit des Kaliums liess Vf. dasselbe bei höherer Temperatur auf Benzol einwirken, in der Erwartung, eine dem Naphtalinkalium analoge Verbindung zu erhalten. Erhitzt man absolutes Benzol in einer zugeschmolzenen Röhre mit Kalium auf 240—250°, so verschwindet das Benzol bei Anwendung von überschüssigem Kalium vollständig. Die Reactionsmasse besteht aus einem schwarzen, dem Naphtalinkalium ähnlichen Körper, der in dünnen Schichten blaue Farbe zeigt. Wie sich voraussetzen liess, findet in der Röhre kein Druck Statt; es liegt also ein Additionsproduct vor, das *Benzolkalium*. Dieses ist in trocknem Zustande sehr explosiv. Mit Wasser zersetzt es sich ebenfalls heftig. Bei langsamer Zersetzung an der Luft oder unter einer Benzolschicht mit Wasser liefert dasselbe Diphenyl, das sich durch seinen charakteristisch angenehmen Geruch, farblose glänzende Krystallblätter, die bei 70,5° schmelzen, zu erkennen giebt. — Naphtalin und Kalium liefern, wie durch Berthelot bekannt, ein Additionsproduct. Dieses wird vom Bromäthyl energisch angegriffen und aus der Reactionsmasse lässt sich ein gelber Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}$ gewinnen. Neben diesem Kohlenwasserstoffe, den man als Dinaphtyl bezeichnen kann, bildet sich Bromkalium und Aethylwasserstoff. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1027.)

W. A. van Dorp, Ueber eine *neue Synthese des Anthracens*. Benzyltoluol, genau nach Zincke's Vorschrift dargestellt, wurde zum Sieden erhitzt und durch bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Röhren, die mit Bimssteinstückchen gefüllt waren, geleitet. Wendet man eine glühende Schicht von 2 Decimtr. an, so condensirt sich im vorderen kalten Theile ein fester Kohlenwasserstoff, der von einem Oele durchtränkt ist. Das entweichende Gas ist reiner Wasserstoff. Das Flüssige wurde vom Festen durch Absaugen getrennt. Letzteres lieferte nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig glänzende, etwas gelblich gefärbte Blättchen, die bei 213° schmolzen. Die Analyse ergab die Formel C_4H_{10}. Durch die Pikrinsäureverbindung, sowie durch die Umwandlung in das bei 275° schmelzende Anthrachinon und die Bildung von Alizarin beim Schmelzen der Anthrachinonsulphosäure mit Kali wurde die Identität der Verbindung mit Anthracen bewiesen. Die Ausbeute betrug ungefähr 10 p. c. von dem angewendeten Benzyltoluol; das Oel aber, welches überdestillirt, verhält sich, von Neuem der Glühhitze ausgesetzt, genau wie Benzyltoluol, es liefert wieder Anthracen in gleicher Menge, so dass Vf. nicht ansteht, die Reaction als eine einfache Condensation unter H-Abspaltung zu betrachten: $C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + H_4$. Diese Synthese des Anthracens lässt sich leicht mit der von Graebe und Liebermann aufgestellten zweiten Constitutionsformel für das Anthracen in Uebereinstimmung bringen, wenn man annimmt, dass das Benzyltoluol ein 1,2 Derivat des Benzols ist. Die Synthese wird sich ohne Zweifel auch auf die höheren Homologen ausdehen lassen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1070.)

B. Aronheim, Ueber die *Synthese des Phenylbutylens*. Benzylchlorid und Jodallyl in Aether mit überschüssigem Natrium zusammengebracht, wirken bald aufeinander ein. Bei der fractionirten Destillation erhält man ein bei 59° siedendes Oel, das durch sein krystallisirendes Bromadditionsproduct als *Diallyl* erkannt wurde. Das Thermometer steigt dann rasch und zwischen 176 und 178° geht ein Drittel des ganzen Rohproductes als wasserhelles, stark aromatisch, aber auch den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ähnlich riechendes Oel über. Der im Kolben verbleibende Rückstand siedete viel höher und erwies sich

als *Dibenzyl*, das leicht krystallisirt erhalten werden konnte. Die bei 176—178° destillirende Fraction besteht aus *Phenylbutylen*, welches nach der Gleichung

$$C_6H_5.CH_2Cl + CH_2 = CH-CH_2J + Na_2 = C_6H_5-CH_2-CH_2-CH = CH_2 + NaCl + NaJ$$

sich bildet. Die Verbindung schliesst sich in ihrem Verhalten gegen Br den gewöhnlichen Olefinen an; nur findet, wie auch beim Styrol beobachtet ist, gleichzeitig leicht HBr-Abspaltung Statt. Verfährt man aber, wie Glaser zur Reindarstellung des Styrolbromids angegeben hat, indem man den Kohlenwasserstoff in Chloroform löst und dann das Brom tropfenweise zufügt, so wird genau 1 Mol. Br_2 aufgenommen und die Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2$ rein, als nicht unzersetzt siedendes Oel erhalten. Durch alkoholisches Kali wird aus derselben HBr abgespalten, doch ist es dem Vf. bisher noch nicht gelungen, auf diesem Wege den bromfreien Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ darzustellen. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhielt er neben einem nach Bittermandelöl riechenden Oele krystallisirbare und sublimirbare Verbindungen, welche sich aber in der Analyse als ein Gemisch mehrerer Säuren erwiesen, wahrscheinlich Benzoësäure und Zimmtsäure. (Ber. Chem. Ges. 5. 1068.)

A. P. N. Franchimont, Ueber die *Dibenzyldicarbonsäure*. Vf. hat auf den Rath Kekulé's versucht, eine Säure darzustellen, welche, der Oxalsäurereihe angehörig, an Stelle von Wasserstoff das Radical C_6H_5 substituirt enthält, also von der Formel $C_6H_5-CH(CO_2H)_2$, die man hiernach *Phenylmalonsäure* nennen könnte. Er ging von dem Bittermandelöle C_6H_5-COH aus, und erhielt durch Behandlung desselben mit Phosphorchlorid *Chlorobenzol*, $C_6H_5.CCl_2H$. Er hoffte nun durch Behandlung dieses Chlorobenzols mit Cyankalium das Chlor durch Cyan zu ersetzen und das Dicyanür $C_6H_5.CH.(CN)_2$ zu erhalten, welches durch alkoholische Kalilösung oder durch Chlorwasserstoffsäure dann zu der Entstehung des gesuchten Körpers hätte führen müssen. Unter verschiedener Abänderung der Versuchsbedingungen erhielt er immer eine braune Substanz mit den Eigenschaften eines Cyanürs, welche indess mit Kali oder Chlorwasserstoffsäure nur Benzoësäure gab. Diese negativen Resultate veranlassten ihn zur Anwendung einer Methode, welche der von Kolbe u. Müller zur Synthese der Malonsäure angewandten analog war. Diese Chemiker erhielten die genannte Säure, indem sie Cyanessigäther, durch Einwirkung von Cyankalium auf Monochloressigäther erhalten, mit Kali zersetzten. Als Ausgangspunkt für diese neue Versuchsreihe bediente sich Vf. der Phenylessigsäure (α-Toluylsäure) $C_6H_5-CH_2-CO_2H$. Er liess auf diese bei höherer Temperatur Brom einwirken und erhielt Monobrom-Phenylessigsäure in schönen Krystallen, wie diese von Radziszewski beschrieben worden ist. Hieraus wurde der Aether dargestellt, was sehr leicht durch Alkohol und con. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff gelang. Dieser Aether ist eine farblose Flüssigkeit u. dichter als Wasser, von Anfangs angenehmem, darauf scharfem und die Augen stark angreifendem Geruche. Seine alkoholische Lösung wurde einige Tage lang im geschlossenen Gefässe im Wasserbade mit einem Ueberschusse von reinem Cyankalium erhitzt. Das dabei entstandene Bromkalium wurde durch Filtration getrennt und die fast farblose alkoholische Lösung, welche den Aether der Phenylcyanessigsäure enthalten musste, wurde hierauf mit Kali erhitzt. Während dieser Operation fand eine Entwickelung von Ammoniak Statt, welche fast eine Woche lang anhielt und wohl von dem überschüssig in dem Alkohole enthaltenen Cyankalium herrührte. Dabei färbte sich die Flüssigkeit mehr und mehr. Nachdem im Wasserbade der Alkohol verjagt war, wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt; unter Aufbrausen entwich ein Gasgemenge, welches wie Cyanwasserstoffsäure roch, und ein leicht gefärbter Niederschlag sonderte sich ab; dieser letztere Körper konnte durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden, aber er hielt immer noch Kali zurück. Vf. vertheilte ihn daher in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und erhitzte einige Stunden lang zum Sieden; in dieser Flüssigkeit ist die Substanz weit löslicher als in reinem Wasser. Aus der heiss filtrirten Lösung schied sich beim Abkühlen eine kleine Menge amorpher Säure ab und nach abermaligem Filtriren wurde dann die Flüssigkeit einige Wochen sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sich sehr harte, zu Gruppen vereinigte schöne Prismen abgeschieden. Derjenige Theil der oben genannten Verbindung, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure nicht aufgelöst hatte, wurde gewaschen, getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab nicht das erwartete Resultat. Um das Product zu reinigen, löste man es in kohlens. Ammonium und stellte durch Wechselzersetzung das Barium- und das Silbersalz dar, welche in Wasser wenig löslich sind, die aber aus angesäuertem siedenden Wasser krystallisirt werden können. Die Analyse dieser Zahlen gab ebenfalls keine Zahlen, welche den Phenylmalonaten entsprochen hätten, und die von diesen Salzen auf's Neue getrennte Säure zeigte bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung und besass denselben Schmelzpunkt wie vorher; sie hatte sich also bei den beschriebenen Operationen nicht verändert. Als empirische Formel wurde $C_8H_7O_2$ festgestellt. Die wahrscheinlichste Annahme über die Entstehung dieser Säure ist die, dass die Monobromphenylessigsäure Brom abgegeben und dadurch eine freie Affinität gewonnen hat, wonach sich dann 2 Moleküle mit einander vereinigt haben:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO_2H \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-CH-CO_2H \end{array}$$

Der Schmelzpunkt dieser neuen Säure liegt bei 182° C.; einige Grad höher wird sie wieder dickflüssig, dann fest u. schmilzt von Neuem bei 22°. Hiernach erstarrt sie beim Abkühlen zu einer amorphen Masse. Der Schmelzpunkt der krystallisirten Säure in Benzol liegt bei 169—170°; hiernach abgekühlt, nimmt sie Krystallgestalt an; weiter erhitzt, wird sie ebenfalls fest und schmilzt wiederum bei 222°, bleibt auch beim Abkühlen amorph. Die aus dem Benzol abgeschiedenen Krystalle verlieren durch Liegen an der Luft oder durch Erwärmen ihre Durchsichtigkeit; ihr Schmelzpunkt steigt dann auf 222°. Es scheint daher, dass sie sowohl mit Benzol als auch mit Wasser krystallisirt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Benzol; ihr Kaliumsalz ist in Wasser löslich, gleichwohl nicht krystallisirbar. Um über die zweibasische Natur völlige Sicherheit zu erlangen, versuchte Vf. sie zu ätherificiren. Er leitete deshalb in eine alkoholische Lösung der Säure Chlorwasserstoff und erhielt einen in Aether leicht löslichen, daraus in sehr feinen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher sich bei der Analyse als der saure Aether erwies. Der Schmelzp. desselben ist 140°. Den neutralen Aether darzustellen, hat Vf. nicht versucht, da durch die Existenz des sauren Aethers die zweibasische Natur der Säure hinreichend erwiesen erscheint. Um die oben gegebene Constitutionsformel der Säure festzustellen, musste man noch die Säure in den Kohlenwasserstoff, von dem sie derivirte, umzuwandeln suchen. Nach den gegebenen Formeln musste derselbe *Dibenzyl* sein. Vf. unterwarf daher eine kleine Menge des Calciumsalzes, mit Kalk gemischt, der trocknen Destillation und erhielt eine krystallinische gelbe Masse; diese zwischen Fliesspapier abgepresst, erschien hiernach weniger gelb gefärbt, aber der Schmelzp. lag weit höher als der des Dibenzyls. Durch Auflösen in Alkohol trennte sich die Masse in zwei Theile, deren löslicherer bedeutend niedriger schmolz als der andere, und nach mehreren Krystallisationen gelangte man schliesslich dahin, eine geringe Menge eines Körpers zu isoliren, dessen Schmelzp. 51° war, während der andere Theil des Gemenges bei 118° schmolz. Der erstere ist demnach Dibenzyl und der letztere *Stilben*, welches bekanntlich durch Einwirkung von Wärme aus Dibenzyl entsteht. Uebrigens hat sich Vf. auch überzeugt, dass sich der erst genannte Körper nicht mit Dinitro-Anthrachinon (Fritsche's Reagens) verbindet, während der letztere mit diesem Reagens eine sehr charakterische rothe Verbindung giebt, welche unter dem Mikroskope in rautenförmigen Blättchen erscheint. Es bleibt hiernach über die Constitution der Säure kein Zweifel und man könnte sie *Diphenyläthylendicarbonsäure* oder besser *Diphenylbernsteinsäure* nennen. Allein da Wurtz vor einiger Zeit eine Säure beschrieben hat, welche, wie es scheint, in naher Beziehung zu der hier genannten Säure steht und von diesem *Dibenzylcarboxylsäure* genannt worden ist, so möchte Vf. den Namen *Dibenzyldicarbonsäure* vorziehen. Die Beziehungen zwischen diesen beiden Säuren lassen sich durch die Formeln

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO_2H, \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-CH, \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO_2H, \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-CH-CO_2H \end{array}$$

darstellen. — Schliesslich bemerkt Vf., dass er durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium auf den Aether der Phenylbromessigsäure unter Abscheidung von Bromkalium eine schwefelhaltige, gut krystallisirte Verbindung erhalten hat. Diese Reaction scheint ihm der von V. Meyer im J. 1869 beschriebenen analog zu sein, welcher bekanntlich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf eine alkoholische Lösung von Schwefelnatrium Dicarbothionsäure erhalten hat. Das in dem vorliegenden Falle erhaltene Product musste demnach die Constitution $S(C_6H_5-CH-CO_2H)_2$ haben. Vf. gedenkt diese Untersuchung fortzusetzen. (C. r. **75**. 1624.)

Peter Griess, Ueber *aromatische Amidosäuren mit Alkoholradicalen. Jodäthyl* und *amidobenzoësaures Kali* geben ein Gemisch von Aethyl- und Diäthylamidobenzoësäure, deren Trennung sich ausführen lässt, indem man dieselben in die salzsauren Salze überführt und letztere dann aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass sich die salzsaure Monoäthylamidobenzoësäure beim Erkalten der Lösung fast vollständig abscheidet, während die salzsaure Diäthylamidobenzoësäure in Auflösung verbleibt. Die *Aethylamidobenzoësäure* krystallisirt in weissen, oder in der Regel etwas grau gefärbten kleinen Säulen oder Prismen, welche schwer in heissem u. sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind, von Alkohol und Aether aber in fast allen Verhältnissen aufgenommen werden. Alle diese Lösungen zeigen eine saure Reaction und sind fast ganz geschmacklos. Bei 112° schmilzt die Säure zu einem gelblichen Oele, welches in höherer Temperatur fast ganz ohne Zersetzung flüchtig ist. In chemischer Beziehung zeigt sich die Aethylamidobenzoësäure ganz übereinstimmend mit ihrer Muttersubstanz, der Amidobenzoësäure, indem sie sowohl mit Basen als auch mit Mineralsäuren in Verbindung treten kann. Mit Essigsäure dagegen verbindet sie sich nicht, ein Umstand, der es ermöglicht, sie aus ihren alkalischen Auflösungen durch letztere Säure abzuscheiden. Die Salzsäure-Aethylamidobenzoësäure krystallisirt in kleinen vier- oder sechsseitigen Blättchen, oder auch, namentlich aus verdünnter Salzsäure, in Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich und in heissem sehr leicht löslich, fast unlöslich dagegen in kalter Salzsäure, verbindet sich auch mit Platinchlorid zu einer Doppelverbindung. Das Bariumsalz krystallisirt mit $2H_2O$

in kleinen, weissen, undeutlichen, sowohl in kaltem Wasser als auch in Alkohol sehr leicht löslichen Blättchen. *Salpetrige Säure* und *Aethylamidobenzoësäure* geben eine neue Säure von der empirischen Formel $C_9H_{10}N_2O_3$, welche Vf. *Nitrosoäthylamidobenzoësäure* nennt, da sie bezüglich ihrer Constitution dem von GEUTHER und KREUTZHAGE entdeckten Nitrosodiäthylin vergleichbar ist. Sie ist in kochendem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten vollständig wieder aus, in gelblichweissen, langen, schmalen Blättchen. Von Alkohol und Aether wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt sie zu einem gelben Oele, das sich aber alsbald unter Aufschäumen und Bildung einer ziemlich schwer verbrennlichen Kohle zersetzt. Sie ist fast ganz geschmacklos und zeigt eine stark saure Reaction. Sie verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Basen. Das Silbersalz krystallisirt wasserfrei in weissgelben, sechsseitigen, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Blättchen. — Die bei der Einwirkung von Jodäthyl auf amidobenzoës. Kali entstehende *Diäthylamidobenzoësäure* krystallisirt stets in vollkommen weissen glänzenden Säulen oder Prismen, welche sich, wenigstens bei oberflächlicher Betrachtung, von den entsprechenden Krystallen der Monoäthylamidobenzoësäure kaum unterscheiden lassen. Auch bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse, sowie auch des Geschmackes und der Reaction auf Pflanzenfarben, verhalten sich beide Säuren ausserordentlich ähnlich. Der Schmelzpunkt der Diäthylamidobenzoësäure dagegen liegt beträchtlich niedriger, nämlich bei 90°. In höherer Temperatur ist diese Säure, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, destillirbar. In lufttrocknem Zustande enthält dieselbe 2 Atome Wasser, welches bei 100° leicht ausgetrieben wird. Die salzsaure Verbindung bildet farblose, glasglänzende, in der Regel vierseitige Tafeln, ist in kaltem Wasser und ebenso in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich. Das Bariumsalz krystallisirt mit $10H_2O$ in dünnen weissen Blättchen von unbestimmbarer Form, ist auch in der Kälte in Wasser und Alkohol leicht löslich und giebt sein Krystallwasser bei 130° ab. — *Jodallyl* wirkt ebenfalls auf amidobenzoësaures Kali ein. Vf. erhielt aber nicht Mono-, sondern gleich *Diallylamidobenzoësäure*. Diese krystallisirt in weissen zarten Blättchen, mitunter von rhombischer Gestalt; sie ist in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich, wird aber von Alkohol und Aether in beliebig grosser Menge aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 90°. Beim Destilliren scheint sie eine theilweise Zersetzung zu erleiden. Die salzsaure Verbindung ist durch eine bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Sie bildet ziemlich grosse weisse Prismen, welche namentlich in verdünnter kalter Salzsäure sehr schwer löslich sind. Die Verbindungen mit Basen hat Vf. bis jetzt noch wenig untersucht. — *Jodmethyl-* und *amidoanissaures Kali* geben eine mit dem Tyrosin isomere Verbindung, welche Vf. *Methylamidoanissäure* nennt. Dieselbe bildet feine weisse Nadeln, welche sehr schwer in heissem und noch viel weniger leicht löslich in kaltem Wasser sind. Von heissem Alkohol wird sie sehr leicht, von kaltem Alkohol und Aether aber nur schwierig aufgenommen. Bei einer Temperatur, die über 200° liegt, schmilzt sie zu einem farblosen Oele, das in höherer Temperatur vollkommen flüchtig zu sein scheint. In ihren übrigen Eigenschaften stimmt sie mit den vorher erwähnten Aetheramidosäuren vollkommen überein. Die salzs. Verbindung krystallisirt in sehr kleinen schmalen Blättchen. Schon in kaltem Wasser und auch in heisser verdünnter Salzsäure ist es sehr leicht, schwer dagegen in kalter Salzsäure löslich. Das Silbersalz ist körnig-krystallinisch. Auch diese Säure, sowie die vorher beschriebenen Diäthylamidobenzoësäure und Diallylamidobenzoësäure giebt mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen, mit deren Studium Vf. beschäftigt ist. — *Bromäthylen* giebt mit Amidobenzoësäure eine neue Säure, über deren Natur Vf. sich ebenfalls genauere Mittheilungen vorbehält. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1038.)

S. Alexejeff, Zur Geschichte der *Azoverbindungen*. Vf. erinnert daran, dass die von HEUMANN (C.-Bl. 1872. 804) beschriebenen Verbindungen schon bekannt sind. Das Dichlorazoxybenzol und Dichlorazobenzol sind schon im Jahre 1866 von SWERTSCHEWSKY dargestellt worden. Dichlorhydrazobenzol hat Vf. selbst im J. 1864 durch Einwirkung von Zinkstaub auf Dichlorazoxybenzol erhalten. Die analogen Bromverbindungen, welche HEUMANN darzustellen beabsichtigt, sind bekannt aus den Untersuchungen von A. WERIGO, der sie durch directe Einwirkung des Broms auf Azobenzol, sowie durch Reduction des Bromnitrobenzols erhalten hat. Einer von den Schülern des Genannten hat nicht nur die entsprechenden Verbindungen aus Azotoluol dargestellt, sondern auch unsere Kenntniss über die Azoderivate der Toluolreihe erweitert. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1028.)

Heumann giebt eine hierauf bezügliche Erwiderung. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1093.)

C. W. Blomstrand, Ueber *Toluoldisulphosäure*. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1084.)

7. Analytische Chemie.

Joh. Lehmann, Zur *Untersuchung des Jodkaliums und Bromkaliums*. Die von der Pharm. germanica vorgeschriebene Prüfung des *Jodkaliums* auf jodsaures Salz durch verdünnte Schwefelsäure giebt in Folge der leichten Zersetzbarkeit der dabei gebildeten Jodwasserstoffsäure an der atmosphärischen Luft leicht zu Irrthümern Veranlassung. Ganz

reines Salz fängt an, sich oft schon nach so kurzer Zeit zu bräunen, dass man zweifelhaft wird, ob es nicht doch jodsaures Salz enthält. Mit einer geringen Modification lässt sich die Prüfung völlig sicher und zweifellos machen. Fügt man nämlich der Jodkaliumlösung, vor dem Zusatze der Säure, ein wenig doppeltkohlens. Kali hinzu, so wird die Luft durch die entwickelte Kohlensäure ausgetrieben und abgehalten, und die gebildete Jodwasserstoffsäure wird nach Stunden selbst im offenen Gefässe nicht zersetzt. Bei Gegenwart von jodsaurem Salze tritt dann auch sehr rasch Bräunung ein. — Die von der Pharm. germanica vorgeschriebene Prüfung des *Bromkaliums* auf Jodkalium ist zwar sehr scharf, wird aber, namentlich bei Gegenwart nur kleiner Mengen von Jodkalium, dadurch unsicher, dass es äusserst schwierig ist, die richtige kleine Menge rauchender Salpetersäure zu treffen: setzt man nur einen Tropfen zu viel hinzu, so wird die violette Farbe des Jods vollständig von der braunen Farbe des Broms verdeckt. Vf. empfiehlt folgende, ebenso scharfe, aber sichere Methode. Bekanntlich wird Jodkalium durch Kupfervitriol in der Weise zersetzt, dass sich unter Bildung von Säure in unlöslichem Kupferjodür die Hälfte des im Jodkalium enthaltenen Jodes ausscheidet: $2(KJ)_2 + 2 CuSO_4 = Cu_2J_2 + 2 K_2SO_4 + J_2$. Bromkalium wird durch das Kupfersalz nicht zersetzt. Fügt man nun zu einer reinen Bromkaliumlösung Kupfervitriollösung im Ueberschusse, so behält dieselbe eine bläuliche Farbe; enthält sie aber Jodkalium, so entsteht je nach der Menge ein grünlichweisser Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich gelb, oder die Lösung nimmt (noch bei 1,5 p. c.) eine deutlich grünlichgelbe Farbe an und giebt das freie Jod an Chloroform ab. Schliesslich sei erwähnt, dass 1 Thl. Bromkalium reichlich 200 Thle. Alkohol zur Lösung erfordert, es ist deshalb schwerlöslich und nicht leichtlöslich in Alkohol. (Arch. Pharm. [3] **2**. 25.)

Osc. Zinoffsky, Quantitative *Bestimmung des Emetins*, *des Aconitins* und *des Nicotins*. Zur Bestimmung des *Emetins* nehme man etwa 15 Grm. des zu untersuchenden Ipecacuanhapulvers, versetze es mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und so viel Alkohol von 85 p. c., dass das Volum des Gemenges 150 C.-C. beträgt, digerire 24 Stunden, messe dann 100 C.-C. des Filtrates ab, verdampfe aus diesem den Alkohol und setze so viel von der Mayer'schen (man nehme 13,546 Grm. Quecksilberchlorid und 49,8 Grm. Jodkalium, löse beide in Wasser und bringe das Volum der Flüssigkeit auf 1 Lit.; 1 C.-C. dieser $^1/_{10}$ normalen Titreflüssigkeit fällt $^1/_{10000}$ u. $^1/_{20000}$ vom Aequivalentgewichte der Alkaloide) titrirten Lösung des Kaliumquecksilberjodids hinzu, bis keine sogen. Tüpfelprobe-Reaction mehr wahrzunehmen ist. Diese besteht darin, dass man durch ein Filter von ca. 3 Cmtr. Durchmesser einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf ein Uhrglas, das auf schwarzem Glanzpapiere sich befindet, filtrirt und nun mit einem in Kaliumquecksilberjodid getauchten Glasstäbchen in das Filtrat hineintupft. Die Reaction, eine locale Trübung, zeigt sich selbst in gefärbten Flüssigkeiten ganz deutlich. Ist der Titreversuch seinem Ende nahe, d. h. nur noch sehr wenig Emetin in der Flüssigkeit, so muss man 20—30 Secunden auf das Eintreten der Reaction warten. Nach beendetem Tüpfelversuche bringt man das Filtrat und Filter wieder in die zu untersuchende Flüssigkeit; hat also durch das Filtriren einen Verlust an Alkaloid nicht zu befürchten. Die Zahl der verbrauchten C.-C. des Reagens, multiplicirt mit 0,0189 ($^1/_{10000}$ vom Aequivalente des Emetins) giebt den Gehalt der Flüssigkeit, resp. von 10 Grm. der Wurzel an Emetin an. Ipecacuanhawein lässt sich, nachdem der Alkohol aus einem bestimmten Volum desselben entfernt, ebenso scharf titriren, da das Vehikel (Xeres) mit dem Reagens keinen Niederschlag giebt. Ein nach der russischen Pharmakopöe bereiteter Ipecacuanhawein brauchte nach dieser Methode behandelt, für 10 C.-C. 1,3 und 1,4 C.-C., was 0,245 und 0,263 p. c. entspricht. — Für die Bestimmung des *Aconitingehaltes* in Droguen ist nach Z. so zu verfahren, dass, nachdem man sich wie bei der Ipecacuanha einen alkoholischen Auszug, von dem je 10 C.-C. = 1 Grm. der Drogue entsprechen, bereitet hat, man aus einem bestimmten Volumen den Alkohol verdampft, die erforderliche Menge der Titreflüssigkeit zusetzt und nach dem Titriren das Volum der Flüssigkeit verdampft. Die Zahl der verbrauchten C.-C. des Reagens, multiplicirt mit 0,02665 ($^1/_{20000}$ Aeq. Aconitin) mit dem Producte aus dem Volumen der nach dem Titriren gemessenen Flüssigkeit und 0,0: 005 addirt, ergiebt das in der Flüssigkeit befindliche Aconitin. Zur Bestimmung hat man nur eine gewogene Menge in schwefelsäurehaltigem Wasser aufzulösen, aus einem bestimmten Volum der mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Tinctur nur den Alkohol zu verdampfen und dann nach dem angegebenen Verfahren zu titriren. Nach diesem Verfahren stellte sich der Alkaloidgehalt der frischen Blätter von Aconitum Stoerkeanum, am 8. Juli gesammelt, wo die Blüthenknospen zwar entwickelt, aber noch nicht aufgeblüht waren, auf 0,1699 p. c., der des Stengels auf 0,1166 p. c., der der frischen Blüthen derselben Species auf 0,34188 p. c.; derjenige der Blätter von Aconitum Napellus, um dieselbe Zeit gesammelt, auf 0,1776 p. c., der des Stengels auf 0,1236 p. c., der der Blüthe auf 0,435 p. c. Aconitum variegatum, um dieselbe Zeit gesammelt, gab einen Alkaloidgehalt von 0,167 p. c. für die Blätter, von 0,1009 p. c. für den Stengel, und von 0,435 p. c. für die Blüthe. In Aconitum Stoerkeanum, am 26. Juli bei entwickelter Blüthe gesammelt, betrug der Alkaloidgehalt der Blätter 0,271 p. c., des Stengels 0,277 und der Blüthen 0,7294 p. c. Der grössere Reichthum der Blüthen an Aconitin ist sehr deutlich. — Das *Nicotin*

lässt sich, da kein anderes Alkaloid im Tabak sich vorfindet, Gummi, Schleim, Ammoniaksalze, Gerbsäure, Aepfelsäure und die Aschenbestandtheile, also sämmtliche nicht alkaloidische Bestandtheile des Tabaks durch das Reagens nicht gefällt werden, auf maassanalytischem Wege mittels Kaliumquecksilberjodid recht gut bestimmen und schlägt Vf. folgenden Modus der Bestimmung vor: Man nehme 15 Grm. des zu untersuchenden zerkleinerten Tabaks, versetze ihn mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und so viel Alkohol von 85 p. c. dass das Volum des Ganzen 150 C.-C. beträgt, digerire 24 Stunden, filtrire, verdunste aus 50 C.-C. vom Filtrate den Alkohol, um dann die nöthige Menge des Reagens zu der noch trüben Flüssigkeit zu setzen; die Zahl der verbrauchten C.-C. des Reagens, multiplicirt mit 0,00405 ($^1/_{10000}$ Aeq. Nicotin), giebt den Nicotingehalt von 5 Grm. Tabak an. (N. Jahrb. Pharm. **38**. 331.)

J. Nowak, Ueber die *Harnstoffbestimmung* mittels titrirter salpetersaurer Quecksilberoxydlösungen. Aus dieser Arbeit geht hervor: 1. der beim Titriren von Harnstofflösungen mit salpeters. Quecksilberoxydlösungen entstehende Niederschlag enthält nur einen Theil des in der zu titrirenden Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffes. Dieser Niederschlag ist nicht eine Verbindung von einem Aequivalent salpeters. Harnstoff mit vier Aequivalenten Quecksilberoxyd, sondern die Menge des Quecksilberoxydes darin ist eine kleinere; 2. die grössere Menge des in der zu titrirenden Lösung vorhandenen Harnstoffes findet sich, an vier Aequivalente Quecksilberoxyd gebunden, in der Lösung; 3. der zur Erlangung der Endreaction mit Sodalösung erforderliche Ueberschuss an freiem Quecksilberoxyd beträgt 1,15 Mgrm. per C.-C. (Wien. Anz. 1873. 14.)

Untersuchung von Producten der trocknen Destillation der Braunkohlen,

von

B. Niederstadt.

Es sind im Folgenden diejenigen Braunkohlenablagerungen untersucht worden, welche die nördlichen und nordöstlichen Ausläufer des rheinisch-hessischen Beckens bilden. Von jeder der hier untersuchten Kohlensorten ist sowohl der Fundort constatirt worden als auch mit Zuverlässigkeit die besondere Art von Kohlen angegeben.

Analysen von Braunkohlen wurden von Kühner und Regnault geliefert und ist auf „Zincken, die Braunkohle und ihre Verwendung, Hannover 1867" zu verweisen.

Brück (Jahresber. 1852. S. 647) hat durch Extrahiren mit Alkohol, Aether und sonstigen Mitteln mehrere säureartige Körper und ein Harz gefunden.

Vohl (Polyt. Journ. **98**. 181; **97**. 9; **103**. 283; **112**. 283) beschrieb Producte, die sich bei trockner Destillation der Braunkohlen ergaben.

Die Untersuchung des Braunkohlentheers bestätigt die Annahme, dass sich solcher in Bezug auf seine Bestandtheile dem Steinkohlen- und Buchentheer anschliesst. Ueber letzteren ist die Arbeit von Marasse (Ber. Chem. Ges. **3**. 71) zu berücksichtigen; dieser weist nach, dass in demselben die drei Anfangsglieder der Phenolreihe, der Phenol, Kresol und Chlorol unter anderen enthalten sind.

Elementaranalysen. Zu jeder Untersuchung ist die Durchschnittsprobe aus einer Anzahl Kohlen hergestellt worden. Die Bestimmung des spec. Gewichtes ward folgendermaassen ausgeführt. Man treibt vorhandene Gase vor dem jedesmaligen Wägen in der Luft und im Wasser aus dem Körper aus.

I. *Lignit* vom Meissner: dunkelbraun mit vollkommener Holztextur. II. *Holzförmige Kohle* von Rheinhardswalde: grau bis schwarz, enthält viel ausgeschiedenes Harz, die Jahrringe sind zu erkennen. III. *Glanzkohle* vom Meissner: schwarz, Bruch stenglig, glasglänzend. IV. *Lignit* vom Hirschberge bei Gross-Almerode: schwarzbraun, Vorkommen in grossen Stämmen. — Die Rubrik a enthält die Zusammensetzung der lufttrocknen Kohle, die Rubrik b die Zusammensetzung, berechnet auf aschen- und wasserfreie Substanz.

Kohlensäure	I.		II.		III.		IV.	
	a	b	a	b	a	b	a	b
C	51,238	58,2859	58,782	70,1648	69,995	77,001	60,302	70,5765
H	4,169	4,7424	4,042	4,8248	3,192	3,5111	4,850	5,6763
O	32,326	36,7725	20,803	24,8313	17,591	19,351	20,169	23,6055
N	0,175	0,1990	0,150	0,1790	0,123	0,135	0,121	0,1416
Asche	1,795	—	5,940	—	5,470	—	3,167	—
Wasser	10,297	—	10,283	—	3,629	—	11,391	—
	100,000	99,9998	100,000	99,9999	100,000	99,998	100,000	99,9999
Sp. Gw.	1,12	—	1,13	—	1,32	—	1,35	—

Untersuchung der Asche. Die Veraschung hat längeres Glühen im Platintiegel erfordert.

Zur Bestimmung der löslichen Kieselsäure ist der Rückstand auf gewogenem Filter abfiltrirt und nicht geglüht worden, da die Kiesels. zum Theil ihre Löslichkeit in Soda verlieren würde.

I. *Lignitische Kohle* vom Meissner: Asche weissgrau, Aschenprocente 3,20. II. *Erdige Kohle* von Ober-Kauffungen: Asche röthlich, Aschenprocente 7,65. — Die Rubrik a enthält die Zusammensetzung der Asche plus Sand und Thon, die Rubrik b die Zusammensetzung der sand- und thonfreien Asche.

Kohlensorte	I.			II.	
	a	b		a	b
Ka_2O	1,602	1,9069	Ka_2O	0,521	0,9306
Na_2O	—	—	Na_2O	0,350	0,6252
CaO	8,461	10,0671	CaO	10,491	18,7490
MgO	2,912	3,4647	MgO	1,109	1,9811
Fe_2O_3	15,210	18,0972	Fe_2O_2	5,010	8,9497
Al_2O_2	12,412	14,7681	Al_2O_3	18,021	32,1924
CO_2	0,750	—	P_2O_5	0,321	0,5734
SO_3	25,512	30,3548	SO_3	6,750	12,0580
lösl. SiO_2	17,273	20,5518	lösl. SiO_2	13,521	24,1537
Sand u. Thon	15,204	—	Sand u. Thon	44,021	—
	99,336	99,2106		100,115	100,2131

Producte der trocknen Destillation. Die Braunkohlen geben bei trockner Erhitzung feste, flüssige und gasförmige, zum Theil leuchtfähige Stoffe.

Es wurden Destillationsversuche mit Kohlen von drei verschiedenen Lagerungsarten ausgeführt; von jeder dieser wurde der Versuch dreimal wiederholt und für jede Bestimmung ca. 4 Pfund lufttrockne Substanz verwandt. Der Apparat zur Aufnahme der Substanz bestand aus einer schmiedeeisernen Flasche mit gleichem Ansatzrohre. Als Vorlage dienten mehrere birnartig gestaltete Gefässe; die Verbindungsröhren waren in passender Form von weiterem Durchmesser gewählt.

Nach Erhitzung zur dunkeln Rothgluth sammelte sich in den Vorlagen unter Abkühlung ein theerartiges Product. Seine Reaction ist theils schwach sauer, theils alkalisch, die Farbe dunkelbraun, der Geruch den Eigenschaften des Phenylalko-

hols meistens zuzuschreiben. Das Entweichen brennbaren Gases ist zu erkennen. Die Verbindungsröhren waren mit braunen festen Substanzen vielfach erfüllt.

Der Theer wird bei +40° C. auf einen Scheidetrichter gebracht und nach einer Trennung des wässrigen vom öligen Theile, welche durch Zusatz von Chlornatrium besser gelingt, ist mit der Untersuchung des ersteren begonnen worden. In circa 250 C.-C. der Flüssigkeit wurde die Anwesenheit sowohl des Ammoniaks wie der Essigsäure sehr deutlich nachgewiesen.

Die wässrige übergehende Flüssigkeit, die öligen Antheile und der kohlenartige Rückstand wurden zum Gegenstande folgender Bestimmung gemacht.

	Rheinhardswalder		Hirschberger		Meissner	
	Braunkohlen ergaben aus drei Destillationen von je 2000 Grm. Substanz					
Theer vom H_2O getrennt	248 Grm.	4,133 p. c.	245 Grm.	4,083 p. c.	272 Grm.	4,533 p. c.
Wässriges Destillat	3320 „	55,333 „	2875 „	47,916 „	3244 „	54,066 „
Retortenrückstand	—	—	—	—	2394 „	39,900 „
Verlust	—	—	—	—	—	1,500 „
						99,999 p. c.

Die öligen Producte wurden nach sorgfältigem Entwässern über Chlorcalcium aus einer Retorte destillirt. Die ersten Destillate gingen bei 95° C. über, während die letzten Antheile erst bei circa 220° C. siedeten, wobei ein stürmisches Aufwallen des Uebergehenden bemerkbar wurde.

In der Retorte blieb eine zähe pechschwarze Masse zurück. Das Destillat, welches sich in der Vorlage befand, wurde sogleich und bei gelinder Temperatur mit Natronlauge von 1,4 spec. Gew. geschüttelt.

Der leichtere Theil, von der laugenartig schweren Flüssigkeit abgesondert, verlor seinen Geruch, der ihm bisher anhaftete.

Die Natronlauge, welche besonders Säure in Lösung behält, wird mit conc. Schwefelsäure entfernt; bei zweimaliger Behandlung nach angegebener Weise scheidet sich neben harzartiger Substanz ein flüssiger Körper ab.

Die Flüssigkeit ging nun farblos aus dieser Behandlung hervor und wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei der bei 180 bis 185° C. siedende Theil gesondert aufgefangen wird. Es scheidet sich aus demselben durch Behandeln mit einer Kältemischung ein krystallinischer Körper ab, der, völlig getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen wird. Dieselbe stimmt am besten mit dem Phenylalkohol überein. Löslich in 15 Thln. Wasser von 16° C.

In der schwach erwärmten u. geschmolzenen Substanz habe ich Kalium eingetragen und erhielt unter Wasserstoffentwickelung beim Erstarren eine Krystallmasse von C_6H_5OK, Phenolkali, das sich in Alkohol leicht löste. Der Schmelzpunkt ist bei 42° C. gefunden, der Siedepunkt ist bei 183° C.

Elementarzusammensetzung	gefunden	berechnet für C_6H_6O
	C 76,548 = 6,379	C 76,5959 = 6
	H 6,372 = 6,372	H 6,3829 = 6
	O 17,080 = 1,067	O 17,0211 = 1
	100,000	99,9999

Die Formel hierfür ist daher $C_6H_5(HO)$.

Der vorher erwähnte, von der schweren Lauge getrennte leichtere Theil wurde mit Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. vermischt, hiervon nach einiger Behandlung getrennt und die anhängende Säure zuletzt mit schwacher Kalilauge beseitigt. Zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit ist eine zweite Behandlung mit wenig Säure nothwendig geworden. Es wird das klare wasserhelle Product mit eingesenktem Thermometer fractionirt, die erste Fraction bis 220° C. aufgefangen. Der letzte höher siedende Antheil erstarrt beim weiteren Erkalten und setzt eine krystal-

sich mit rauchender Salzsäure stark, wobei sich ein ätherisches Liquidum und ein weisser krystallinischer Körper bilden. Die Flüssigkeit siedet bei 45°, wobei eine chlorallylhaltende Flüssigkeit übergeht (bis 80°) und hierauf steigt das Thermometer rasch bis 133°, worauf zwischen 133 und 136° ca. die Hälfte des ursprünglichen Productes als farblose, senfartig riechende Flüssigkeit gewonnen wird. Die Analysen dieses letzteren Productes zeigten, dass dasselbe *Cyankohlensäure-Allyläther*, $ϾN—ϾΘΘϾ_3H_5$, ist. Der krystallinische Rückstand, von dem die ölige Flüssigkeit abgegossen war, wurde aufgelöst, von etwas Unlöslichem abfiltrirt und eingedampft, darauf wieder gelöst, von einer wieder abgeschiedenen Menge des unlöslichen Körpers abfiltrirt und das Eindampfen noch einmal wiederholt. Die Lösung gab mit Kali reinen Ammoniakgeruch und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der 44,01 p. c. Platin enthielt. Folglich hat sich Chlorammonium gebildet. Der oben erhaltene schwer lösliche Rückstand wurde gut ausgewaschen und getrocknet. Er löste sich beim Kochen in Wasser, krystallisirte beim Erkalten in Nädelchen und erwies sich als *Oxamid*. Ferner liessen sich in fast allen Flüssigkeiten ziemlich beträchtliche Mengen Blausäure nachweisen, dagegen keine Ameisensäure. Auch waren zuweilen die Salmiaklösungen röthlich gefärbt und es schieden sich geringe Mengen eines bräunlichen, in Warzen krystallisirenden Körpers ab. — Es hat sich also das Allylalkoholdicyanür unter Bildung von Cyankohlensäure-Allyläther, Ammoniak, Oxamid und Allylchlorür zersetzt. In der Kälte giebt das Allylalkoholdicyanür zwei Reactionen:

$$\underset{\text{Allylalkoholdicyanür}}{Ͼ_3H_5(ϾN)_2ΘH} + H_2Θ + HCl = \underset{\text{Allylchlorür}}{Ͼ_3H_5Cl} + \underset{\text{Oxamid}}{(ϾΘNH_2)_2}$$

und

$$\underset{\text{Allylalkoholdicyanür}}{Ͼ_3H_5(ϾN)_2ΘH} + H_2Θ + HCl = \underset{\text{Cyankohlensäure-Allyläther.}}{ϾN.ϾΘΘϾ_3H_5} + NH_4Cl$$

Mit heisser Salzsäure geht die Reaction weiter, die Säure zersetzt den Cyankohlensäure-Aether völlig, es bildet sich viel Salmiak, ferner Oxyalsäure in bedeutender Menge und, wie es scheint, Allylchlorür. Es vollendet sich also die bei der Einwirkung von kalter Salzsäure eintretende Reaction mit heisser Säure in gleichem Sinne.

$$\underset{\text{Cyankohlensäure-Allyläther.}}{\begin{matrix}ϾN\\|\\ϾΘΘϾ_3H_5\end{matrix}} + 2H_2Θ + 2HCl = \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix}ϾΘΘH\\|\\ϾΘΘH\end{matrix}} + \underset{\text{Allylchlorür.}}{Ͼ_3H_5Cl} + NH_4Cl$$

Das Cyan, welches mit dem Allylalkohol verbunden war, ist somit als Oxalsäure ausgetreten, u. als Mittelglied dieser Umwandlung hat sich die Cyankohlensäure ergeben, welche folglich sowohl aus Cyan als auch (Weddige) aus Oxalsäure gebildet werden kann. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1045.)

G. A. Barbaglia, Ueber eine *polymere Modification des Isobutylaldehyds*. Isobutylaldehyd wurde nach dem von Pfeiffer angegebenen Verfahren aus Isobutylalkohol durch Behandlung mit sehr verdünnter wässriger Chromsäure dargestellt. In die constant bei 61—62° siedende Flüssigkeit wurde dann unter starker Abkühlung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet, worauf sich nach etwa 1/4 Stunde ein weisser krystallinischer Körper aus der Flüssigkeit abschied. Dieser bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, feine seideglänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich und in Alkohol, noch mehr in Aether, löslich sind. Der Körper schmilzt bei 59—60° und erstarrt bei 50—51°. Er destillirt mit dem Wasserdampfe und sublimirt leicht ohne Zersetzung. Bei öfterer Wiederholung der Operationen mit absolut reinem Aldehyd erhielt man dieselben Resultate. Prüfung auf Chlor in der mit rauchender Salpetersäure zersetzten Verbindung gab ein negatives Resultat. Die Analyse führte zu der Formel $Ͼ_4H_8Θ$. Die Dampfdichtebestimmung ergab in zwei Versuchen 105,55 und 103,76, woraus sich die Formel $Ͼ_{12}H_{24}Θ_3$ berechnet, die 108 verlangt. Die Verbindung ist daher *Paraisobutylaldehyd*. Die Umstände, unter welchen sich diese polymere Modification bildet, vermag Vf. noch nicht genau anzugeben. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1052.)

H. Byasson, Ueber die *Spaltung des Chloralhydrats* durch Einwirkung von Glycerin in der Wärme. Durch frühere Untersuchungen über das Chloralhydrat (C.-Bl. 1871. 519; 1872. 485) ist Vf. zu einer Reihe von Schlussfolgerungen gelangt, die er in Folgendem zusammenstellt. In physiologischer Hinsicht wirkt das Chloralhydrat zugleich durch seine beiden Spaltungsproducte wie Chloroform und Ameisensäure. In chemischer Hinsicht ist hervorzuheben, dass sich Schwefelwasserstoff ebenso wie Wasser mit dem Chloralanhydrid verbinden und ein Sulphhydrat bilden kann, welches eine ähnliche hypnotische Wirkung besitzt wie das Hydrat. Ferner erinnert Vf. daran, dass er durch Einwirkung von Glycerin auf Oxalsäure nicht in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung direct Ameisenäther gewonnen hat. — Da das Chloralhydrat die Elemente des Chloroforms und der Ameisensäure enthält, so lag es nahe, zu versuchen, ob es nicht direct und ohne Einwirkung von Alkalihydrat in diese beiden Körper zu spalten sei. Der folgende Versuch hat diese Voraus-

setzung bewahrheitet. Wenn man Chloralhydrat in seinem fünffachen Gewichte syrupförmigen Glycerins löst und die Lösung in einer mit Vorlage versehenen Retorte erwärmt, so beobachtet man Folgendes: Bei 110° beginnt eine eigenthümliche Reaction und hält bis etwa 230° an; bei dieser Temperatur färbt sich das Glycerin stark, wird dick und deshalb unterbrach man den Process bei diesem Punkte. Das Condensationsproduct im Recipienten ist flüssig u. theilt sich in zwei Schichten, die untere ist Chloroform, die obere enthält Ameisensäure, Chlorwasserstoffsäure, Ameisensäure-Allyläther und Chloralhydrat in Wasser gelöst. Die Menge des entstandenen Chloroforms betrug im Mittel mehrerer Versuche 31 p.c. des angewandten Chloralhydrates. Die Entstehung des Ameisensäureallyläthers, schon von Tollens bei der Spaltung der Oxalsäure durch Glycerin beobachtet (Jahrber. 1868. 4'0), ist eine secundäre Erscheinung, sowie auch das Auftreten der Chlorwasserstoffsäure. Beide Körper finden sich in verhältnissmässig geringer Menge, ersterer rührt von der Zersetzung des Glycerins durch die Wärme u. der gleichzeitig im status nascendi auftretenden Ameisensäure her; letzterer entsteht durch die Zersetzung des Chloroforms. Der Ameisensäure-Allyläther, von welchem auf diesem Wege etwa 35 C.-C. gewonnen wurden, ist durch seinen Siedepunkt (83—85°) und sein spec. Gew. (0,934) charakteristisch. Um die hier beschriebenen Resultate zu erhalten, ist es nöthig, das Glycerin in syrupdickem Zustande anzuwenden; fügt man Wasser hinzu, so destillirt der grösste Theil des Chloralhydrates unzersetzt über. — Um über die Constitution des Chloralanhydrids und des Chloralhydrates neue Aufschlüsse zu gewinnen, beabsichtigt Vf, das Chloralalkoholat und das Chloralsulphhydrat einer analogen Einwirkung zu unterwerfen. Es erscheint möglich, das gleiche Spaltungsverfahren noch auf eine grössere Anzahl organischer Körper auszudehnen. Die Trichloressigsäure spaltet sich in Chloroform und Kohlensäure. Allein Vf. hat den Vorgang noch nicht genügend experimentell studirt, um genauere Angaben darüber machen zu können. (C. r. 75. 1628.)

A. Commaille, Ueber *Parathionsäure* und *Thioamylsäure* (isomer mit der Sulphanylsäure), welche sich in den Mutterlaugen des Corallins finden. Alfraise hat neuerlich gezeigt, dass sich, wenn man Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure in passender Weise auf einander einwirken lässt, in den Mutterlaugen, aus welchen das Corallin sich abgeschieden hat, Parathionsäure findet. Ausser dieser Säure hat Vf. in denselben Mutterlaugen noch eine andere mit der Sulphanylsäure isomere Säure aufgefunden, welche er Thioamylsäure nennt. Um beide Säuren zu erhalten, werden die Mutterlaugen concentrirt und wiederholt erhitzt, bis sie, mit Wasser versetzt, keinen Farbstoff mehr abscheiden. Man setzt dann Bleioxyd hinzu und erhitzt zum Sieden. Die heisse Flüssigkeit wird filtrirt und aus ihr scheidet sich beim Abkühlen eine flockige, schön roth gefärbte, bleihaltige Substanz ab, deren genaueres Studium Vf. später vorzunehmen gedenkt. Die aufs Neue filtrirte Flüssigkeit giebt zuerst Krystalle von parathionsaurem Blei und dann solche von thioamylsaurem Blei, welch letzteres Salz viel leichter löslich ist als das erstere. — *Parathionsaures Blei* krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche sich durch längeres Waschen mit kaltem oder warmem Wasser in ein löslicheres und ein unlöslicheres weisses perlmutterglänzendes Salz zersetzen. Das erstere hat die Formel $2(C_4H_5O_7S_2)3PbO + 4aq$; das letztere erhält man durch Wasser umkrystallisirt in langen, sternförmig gruppirten Prismen oder bei langsamer Verdunstung in sehr grossen, dicken, harten, schiefen rhombischen Prismen. Es hat die Formel $C_4H_5O_7S_2,PbO,HO$. Es wurde ferner dargestellt ein anderthalbbasisches und ein einbasisches Natriumsalz, letzteres von der Formel $C_4H_5O_7S_2,NaO$. Die Parathionsäure, wie sie durch Zersetzung des Bleisalzes erhalten wird, bildet eine syrupartige Flüssigkeit, welche weder durch Barytwasser, noch durch Bleiessig gefällt wird. — *Thioamylsäure* und deren Salze. *Bleisalz* krystallisirt in langen seidcglänzenden, in Wasser sehr löslichen, in absolutem Alkohol löslichen, in reinem Aether unlöslichen Nadeln, schmeckt süsslich bitter u. hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_7S_2,PbO,HO$. *Bariumsalz*, kleine, aus sehr feinen prismatischen Nadeln gebildete Massen, deren Formel $C_{10}H_{11}O_7S_2,BaO,{}^1/_2HO$ ist. *Kaliumsalz*, weiss, bitter, wasserfrei, in Wasser und absolutem Alkohol löslich, in reinem Aether unlöslich, in schiefen zugespitzten Prismen krystallisirend; beim Glühen schwefelsaures Kalium hinterlassend. *Ammoniumsalz*, in schiefen Prismen krystallisirend, wasserfrei, neutral, bitter, sehr löslich in Wasser, nicht zerfliessend, von der Formel $C_{10}H_{11}O_7S_2,NH_4O$. *Zinksalz* entsteht leicht durch Einwirkung der freien Säure auf Zink; metallisch, schwach bitter schmeckend, sehr löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol, in schiefen Prismen krystallisirend. *Freie Thioamylsäure* wird erhalten durch Zersetzen des Bleisalzes mittels verdünnter Schwefelsäure, Hinzufügung von 90 proc. Alkohol, Filtriren und Concentriren über Schwefelsäure. Lange, dünne, verfilzte Nadeln oder lange Prismen mit rechtwinkliger Basis. Die Nadeln zerfliessen rasch. Diese Säure schmilzt weder, noch sublimirt sie; sie giebt Wasser ab, bevor sie sich zersetzt, löst sich in Wasser in allen Verhältnissen, leicht in absolutem Alkohol und sehr wenig in reinem Aether; einige Zeit bei Siedehitze erhalten, zersetzt sie sich leicht und wird dann durch Chlorbarium gefällt. Mit Kali geschmolzen, giebt sie keine Spur von Oxalsäure. Die Thioamylsäure ist sehr hygroskopisch. Mit der Sulphamylsäure hat die Thioamylsäure ihre Hygroskopicität und ihre

Löslichkeit in absolutem Alkohol gemein; beide Säuren krystallisiren übrigens in feinen Nadeln, die Thioamylsäure leichter als die Sulphamylsäure. Sie schmeckt bitter, wie auch ihre Salze, deren Krystalle perlmutterglänzend erscheinen. Die Salze sind alle in Wasser und Alkohol und einige in Aether löslich. Die Ammoniaksalze sind wasserfrei und beide Säuren sind einbasisch. Die Thioamylsäure ist viel beständiger als ihr Isomeres. Die Salze der Sulphosäure zersetzen sich an der Luft unter Entwickelung von Amylwasserstoff, die der Thiosäure zeigen dieses Verhalten nicht. Das Bleisalz der letzteren zersetzt sich, wenn es gelöst ist, weder in der Wärme, noch in der Kälte. (C. r. **75**. 1630.)

A. Oppenheim, Ein *Aether der Brenztraubensäure.* Brenztraubensaures Silber wurde durch Fällen einer kalt gesättigten Lösung von brenztraubensaurem Natrium mit salpetersaurem Silber dargestellt. Dasselbe bildet eine grauweisse steife Gallerte und hält sehr viel Wasser zurück. Durch Auspressen und Trocknen im leeren Raume wird das Salz trocken erhalten. Es erleidet mit Jodmethyl Wechselzersetzung unter Entstehung von *brenztraubensaurem Methyl*, eine helle Flüssigkeit, welche zwischen 134 und 137° siedet; spec. Gew. 1,154. Der Aether besitzt einen entschieden acetonartigen Geruch und giebt mit saurem Natriumsulphit eine krystallisirte Verbindung. Vf. möchte daher für denselben die Formel $CH_3—CO—CO_2CH_3$ festhalten, welche durch die Versuche von Wichelhaus und Klimenko wahrscheinlich gemacht worden ist. Schwach wasserentziehende Mittel, wie Harnstoff, wirken nicht auf den Aether ein; mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäureanhydrid giebt er braune Flecken. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1051.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

H. Abeljanz, Ueber die Einwirkung des *Kaliums auf Benzol* und des *Bromäthyls auf Naphtalinkalium.* Gestützt auf die starke Reactionsfähigkeit des Kaliums liess Vf. dasselbe bei höherer Temperatur auf Benzol einwirken, in der Erwartung, eine dem Naphtalinkalium analoge Verbindung zu erhalten. Erhitzt man absolutes Benzol in einer zugeschmolzenen Röhre mit Kalium auf 240—250°, so verschwindet das Benzol bei Anwendung von überschüssigem Kalium vollständig. Die Reactionsmasse besteht aus einem schwarzen, dem Naphtalinkalium ähnlichen Körper, der in dünnen Schichten blaue Farbe zeigt. Wie sich voraussetzen liess, findet in der Röhre kein Druck Statt; es liegt also ein Additionsproduct vor, das *Benzolkalium.* Dieses ist in trocknem Zustande sehr explosiv. Mit Wasser zersetzt es sich ebenfalls heftig. Bei langsamer Zersetzung an der Luft oder unter einer Benzolschicht mit Wasser liefert dasselbe Diphenyl, das sich durch seinen charakteristisch angenehmen Geruch, farblose glänzende Krystallblätter, die bei 70,5° schmelzen, zu erkennen giebt. — Naphtalin und Kalium liefern, wie durch Berthelot bekannt, ein Additionsproduct. Dieses wird vom Bromäthyl energisch angegriffen und aus der Reactionsmasse lässt sich ein gelber Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}$ gewinnen. Neben diesem Kohlenwasserstoffe, den man als Dinaphtyl bezeichnen kann, bildet sich Bromkalium und Aethylwasserstoff. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1027.)

W. A. van Dorp, Ueber eine *neue Synthese des Anthracens.* Benzyltoluol, genau nach Zincke's Vorschrift dargestellt, wurde zum Sieden erhitzt und durch bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Röhren, die mit Bimssteinstückchen gefüllt waren, geleitet. Wendet man eine glühende Schicht von 2 Decimtr. an, so condensirt sich im vorderen kalten Theile ein fester Kohlenwasserstoff, der von einem Oele durchtränkt ist. Das entweichende Gas ist reiner Wasserstoff. Das Flüssige wurde vom Festen durch Absaugen getrennt. Letzteres lieferte nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig glänzende, etwas gelblich gefärbte Blättchen, die bei 213° schmolzen. Die Analyse ergab die Formel C_4H_{10}. Durch die Pikrinsäureverbindung, sowie durch die Umwandlung in das bei 275° schmelzende Anthrachinon und die Bildung von Alizarin beim Schmelzen der Anthrachinonsulphosäure mit Kali wurde die Identität der Verbindung mit Anthracen bewiesen. Die Ausbeute betrug ungefähr 10 p. c. von dem angewendeten Benzyltoluol; das Oel aber, welches überdestillirt, verhält sich, von Neuem der Glühhitze ausgesetzt, genau wie Benzyltoluol, es liefert wieder Anthracen in gleicher Menge, so dass Vf. nicht ansteht, die Reaction als eine einfache Condensation unter H-Abspaltung zu betrachten: $C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + H_4$. Diese Synthese des Anthracens lässt sich leicht mit der von Graebe und Liebermann aufgestellten zweiten Constitutionsformel für das Anthracen in Uebereinstimmung bringen, wenn man annimmt, dass das Benzyltoluol ein 1,2 Derivat des Benzols ist. Die Synthese wird sich ohne Zweifel auch auf die höheren Homologen ausdehen lassen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1070.)

B. Aronheim, Ueber die *Synthese des Phenylbutylens.* Benzylchlorid und Jodallyl in Aether mit überschüssigem Natrium zusammengebracht, wirken bald aufeinander ein. Bei der fractionirten Destillation erhält man ein bei 59° siedendes Oel, das durch sein krystallisirendes Bromadditionsproduct als *Diallyl* erkannt wurde. Das Thermometer steigt dann rasch und zwischen 176 und 178° geht ein Drittel des ganzen Rohproductes als wasserhelles, stark aromatisch, aber auch den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ähnlich riechendes Oel über. Der im Kolben verbleibende Rückstand siedete viel höher und erwies sich

Kupferchlorürlösung behandelt, welche nicht, wie die Chloridlösung, zu Quecksilberverlusten durch Calomelbildung Veranlassung giebt. Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, selbst Antimon- und Arsenverbindungen in geringer Menge sind nicht schädlich. Bei Verarbeitung von Silberkeraten, welche mit Kupferchlorür Chlorid geben ($AgCl + Cu_2Cl + Hg = 2 CuCl + AgHg$), fügt man Blei hinzu, welches sich früher chlorirt als Quecksilber. Das erfolgende Amalgam enthält Schwefelpulver und Kupferoxyd. Ersteres entfernt man mechanisch in einem Rührwerke unter Wasserzuführung, letzteres durch Umrühren mit kohlens. Ammoniak. Vor der europäischen Methode zeichnet sich das Verfahren nur durch seine Schnelligkeit und Einfachheit aus, und es wird dabei die delicate, Silberverlust nach sich ziehende Röstung vermieden; vor der amerikanischen hat sie ebenfalls den Vorzug der Schnelligkeit und klarer übersichtlicher Reactionen, welche bei jener noch mehr oder weniger dunkel sind. (Oesterr. Zeitschr. **21.** 54.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. – Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 11. Chemisches Central-Blatt. 12. März 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Gernez, Ueber die vermeintliche *Wirkung dünner Flüssigkeitsschichten auf übersättigte Lösungen.* (C. r. **75.** 1705.)

Aug. Guerout hat durch Versuch (Filtration) und Rechnung nach einer von Edm. Becquerel angegebenen Methode die *Grösse der Poren verschiedener Membrane* bestimmt und gefunden: für Blase 19, 17,5, 20 und 14, für Goldschlägerhaut 8, 17,5 und 13, für Pergamentpapier 21, 22 und 26 Millionstel Millimeter Durchmesser. (C. r. **75.** 1809.)

A. Trève, Ueber den *Magnetismus.* (C. r. **75.** 1708.)

Arn. Thenard, Ueber die Einwirkung *elektrischer Entladungen auf Gase und Dämpfe.* (C. r. **75.** 1735.)

Jamin, *Vertheilung des Magnetismus.* (C. r. **75.** 1672; **76.** 65.)

Ch. V. Zenger, Ueber die Einwirkung *symmetrisch aufgestellter Leiter auf ein Elektroskop.* (C. r. **75.** 1765.)

Faye, Ueber *die physische Beschaffenheit der Sonne; Erklärung der Flecke.* (C. r. **75.** 1664. 1793.)

N. Lockyer, Experimentale Untersuchungen über das *Sonnenspectrum.* (C. r. **75.** 1816).

J. Chautard, Untersuchungen über *die Spectrallinien des Chlorophylls.* (C. r. **75.** 1836.)

C. Puschl, Ueber den Zusammenhang zwischen *Absorption und Brechung des Lichtes.* Seit Christiansen's wichtiger Entdeckung und den darauf gefolgten Untersuchungen Kundt's über anomale Dispersion darf man nach der Ansicht des Vf's. annehmen, dass die Körper im Allgemeinen bezüglich verschiedener Strahlengattungen in dreifacher Hinsicht eine Auswahl treffen, nämlich ein auswählendes Brechungs-, Reflexions- und Absorptionsvermögen besitzen können. Diese drei Wahlvermögen bestehen aber gewiss nicht unvermittelt neben einander. In dieser Beziehung wird in der vorliegenden Schrift zuerst bemerkt, dass die Hypothese Fresnel's über den Grund der Mitbewegung des Lichtes in bewegten Körpern insofern zu einer Ungereimtheit führe, als hiernach für die Menge des von einem und demselben Körper mitbewegten Aethers aus den Brechungs-Exponenten der verschiedenen Lichtgattungen verschiedene Werthe folgen. Im Anschlusse an frühere Publicationen nimmt dagegen Vf. an, dass das Licht in durchsichtigen Körpern nicht durch den überall gleich dichten und elastischen Körper allein, sondern auch durch die Substanz der Atome hindurch fortgepflanzt und nur in letzterer verzögert werde. Wenn nun die Atome eines Körpers durch ihre Substanz eine gewisse Lichtgattung nur besonders langsam fortpflanzen, so werden sie an ihren Grenzflächen dieselbe Lichtgattung auch besonders stark reflectiren und so durch zahllose Reflexionen im Innern des Körpers zerstreuen. Auf dieser Zerstreuung beruht nach des Vf's. Ansicht die Absorption. Ein stark absorbirbarer Strahl wird hiernach in dem bezüglichen Körper besonders langsam fortgepflanzt und daher vorzüglich

stark (anomal) gebrochen. Zugleich folgt, dass ein stark absorbirter Strahl stets auch stark reflectirt wird; ein Zusammenhang, den vor längerer Zeit schon STOKES hervorhob und welchen KUNDT bei allen von ihm untersuchten Körpern fand. Ein auswählendes Brechungsvermögen bedingt sonach ein auswählendes Reflexions- und Absorptionsvermögen. Insofern dieses von allen Körpern gilt, werden auch Gase, welche gewisse Lichtgattungen stark absorbiren, dieselben auch verhältnissmässig stark reflectiren; eine freie Gasmasse dieser Art wird daher, wie gewisse feste und flüssige Körper, an Stelle der dunkeln Streifen in ihrem Absorptionsspectrum, helle Streifen im Spectrum des reflectirten Lichtes zeigen. Hieran knüpft sich eine Anwendung auf das Licht der Kometen. (Wien. Anz. 1873. 4.)

3. Anorganische Chemie.

A. Boillot, Neue *Darstellung des Ozons*. Vf. beschreibt eine Modification eines von ihm früher zu dem genannten Zwecke beschriebenen Apparates (C.-Bl. 1872. 546). Eine 40 Ctmtr. lange Glasröhre, deren innerer Durchmesser 13 Mmtr. beträgt, wird über eine zweite ebenso lange, deren innerer Durchmesser 10 Mmtr. beträgt, geschoben. Der ringförmige Raum zwischen beiden wird mit fein gepulverter Retortenkohle gefüllt; in die innere Röhre bringt man gröblich zerstossene Retortenkohle und leitet einen Strom trocknen Sauerstoffgases hindurch, während in der früher beschriebenen Weise der Apparat mit einer Ruhmkorff'schen Inductionsspirale in Verbindung steht. Bei drei Versuchen fand Vf. 0,0277, 0,04092 und 0,046 Grm. Ozon im Liter. (C. r. **75**. 1712.)

L. Troost und **P. Hautefeuille,** Ueber einige *Derivate der Oxychlorüre des Siliciums*. In einer früheren Mittheilung haben die Vff. gezeigt, dass die verschiedenen Siliciumoxychlorüre erhalten werden können, indem man eines derselben der Einwirkung von Chlor unterwirft. Nach dieser Methode haben sie sich beträchtliche Mengen dieser Verbindung verschafft und einige derselben genauer studirt. Absoluter Alkohol wirkt auf die Oxychlorüre in ähnlicher Weise, wie (nach EBELMEN) auf Siliciumdichlorür. Das ganze Chlor geht in Salzsäure über und es entsteht ein Kieselsäureäther, welcher so viel Aequivalente Aethyloxyd enthält, als in dem Oxychlorüre Aequivalente Chlor enthalten waren. Da die von den Vff. untersuchten Oxychlorüre nicht den gleichen Condensationsgrad besitzen, so gehören die ihnen entsprechenden Aether verschiedenen Typen an. Das Siliciumdichlorür, Si_2Cl_4, giebt den von EBELMEN untersuchten Kieselsäureäther, $(C_4H_5O)_4Si_2O_4$, das Oxychlorür, $Si_4O_2Cl_6$, giebt, wie FRIEDEL und LADENBURG gezeigt haben, den Aether $(C_4H_5O)_6Si_4O_8$, *Hexäthyldisilicat*. Mit dem Oxychlorür, $Si_8O_8Cl_8$, erhält man (s. u.) eine Verbindung, $(C_4H_5O)_8Si_8O_{16}$, d. i. *Octoäthyltetrasilicat*. Die höheren Oxychlorüre wirken in ähnlicher Weise auf Alkohol ein, aber die Siedepunkte ihrer Aether liegen sehr hoch, so dass es ausserordentlich schwer ist, das Hauptproduct der Reaction von den Nebenproducten zu trennen. — Hauptsächlich haben sich die Vff. mit dem Oxychlorür, $Si_8O_8Cl_8$, beschäftigt. Dieser Körper wirkt auf Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ein; aber unter diesen Umständen entsteht ausser dem Hauptproducte noch eine grosse Menge anderer Kieselsäureäther, welche von secundären Reactionen herrühren. Die durch die Einwirkung des Oxychlorürs auf einen Theil Alkohol entstandene Salzsäure reagirt auf eine andere Menge Alkohol und giebt damit Aethylchlorür und Wasser. Die Gegenwart des letzteren veranlasst die Entstehung einer Reihe anderer Kieselsäureäther, welche das Studium des Hauptproductes sehr erschweren. Zufriedenstellendere Resultate erhielten die Vff., als sie absoluten Alkohol tropfenweise in das Oxychlorür fallen liessen, welches in einer tubulirten Retorte enthalten war und bei einer seinem Siedepunkte nahe gelegenen Temperatur erhalten wurde. Bei dieser Einrichtung des Versuches wird die Chlorwasserstoffsäure in dem Maasse, wie sie sich bildet, entfernt und reagirt nur in der Vorlage auf den überschüssigen Alkohol; das in der Retorte zurückbleibende Product ist fast rein; es destillirt fast ganz zwischen 270 und 290° und seine Zusammensetzung entspricht fast genau der Formel $(C_4H_5O)_8Si_8O_{16}$. Dieser Aether ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, deren spec. Gew. 1,071 bei 0° und 1.054 bei 14,7° beträgt; Dampfdichte (bei 350° genommen) = 19,54, welche Zahl der obigen Formel entspricht. Der Aether ist in gewöhnlichem Aether und Alkohol sehr leicht löslich; in letzterem bildet er ölige Tropfen, welche nach und nach opalesciren u. dann weiss werden und sich in Kieselsäure und Alkohol zersetzen. Die Zersetzung geht rascher vor sich, wenn man dem Wasser etwas Alkohol zusetzt. — Einwirkung von *Ammoniak auf die Aether der Oxychlorüre*. Da die Kieselsäure in dem beschriebenen Aether als eine mehrbasische Säure enthalten ist, so vermutheten die Vff., dass man durch Einwirkung von Ammoniak eine ähnliche Reaction erhalten würde, wie DUMAS bei der Einwirkung dieses Gases auf neutrales Aethyloxalat. Sie hofften, eine Reihe von dem Oxamethan analogen Verbindungen zu erhalten. In der That wurde dies auch durch den Versuch bestätigt. Nachdem der genannte Aether in gewöhnlichem Aether gelöst worden war, leitete man trocknes Ammoniak hinein, wodurch Alkohol abgeschieden wurde. Man entfernte durch Destillation im Vacuum das überschüssige Ammoniak, den überschüssigen Aether und den regenerirten Alkohol und erhielt so ein flüssiges Product, dessen Zusammensetzung der Formel

$(C_4H_5O)_7Si_8O_{15}NH_2$ entsprach. Als man die Einwirkung des Ammoniakgases sehr lange Zeit fortsetzte, erhielt man ein anderes Product, dessen Analyse zu der Formel $(C_4H_5O)_6Si_8O_{14}N_2H_4$ führte. Allein dieser letztere Körper zersetzt sich langsam während der Destillation im Vacuum. Eine grössere Zahl Ammoniakäquivalente einzuführen, gelang nicht. In ähnlicher Weise wirkt auch das Ammoniak auf den Aether $(C_4H_5O)_6Si_4O_8$; man erhält in diesem Falle eine Verbindung von der Formel $(C_4H_5O)_5Si_4O_7NH_2$, welche eine ölige Flüssigkeit bildet, die im Vacuum bei 280° sehr lange verdampft und der Einwirkung des Wassers hinreichend widersteht, um dadurch gereinigt werden zu können. Es wurde ferner eine zweite Ammoniakverbindung von der Formel $(C_4H_5O)_4Si_4N_2H_4$ erhalten, allein diese zersetzte sich ebenfalls bei der Destillation im Vacuum langsam. Dieselben Ammoniakderivate kann man auch erhalten, wenn man Ammoniakgas auf die in überschüssigem wasserfreien Aether gelösten Oxychlorüre einwirken lässt, allein die Trennung der Producte ist weit schwieriger wegen der grossen Menge Salmiak, die sich dem Producte beimischt. (C. r. **75**. 1710.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Ueber einige *Reactionen der Bor- u Siliciumchlorüre.* Bei der Ausführung der in der vorigen und in früheren Mittheilungen beschriebenen Versuche haben die Vff. verschiedene Beobachtungen gemacht, welche geeignet sind, mancherlei Erscheinungen zu erklären, die beim Durchleiten von Bor- und Siliciumchlorürdämpfen durch heisse Porcellanröhren auftreten. Wenn man Borchlorür in Dampfform durch eine innerlich nicht glacirte, mit ebenfalls unglacirten Porcellanscherben gefüllte Porcellanröhre leitet, so wird das Porcellan bei lebhafter Rothglühhitze rasch angegriffen. Das Borchlorür wird theilweise zersetzt und man erhält Chloraluminium und Chlorsilicium, gemengt mit unzersetztem Borchlorür; in der Röhre hat sich ein Aluminiumborat gebildet. Wendet man glasirtes Porcellan an, so erhält man ausserdem eine gewisse Menge von Aluminiumkaliumchlorid. Untersucht man die Scherben nach der Reaction, so findet man, dass die Porcellanmasse stärker angegriffen ist als die Glasur. Diese Versuche zeigen, dass das Borchlorür auf das Aluminiumsilicat einwirkt. Um festzustellen, ob auch auf reine Kieselerde oder reine Thonerde Einwirkung stattfindet, wurde letztere in einem Platinrohre erhitzt und Borchlorür in Dampfform darüber geleitet. Es entstand ein Aluminiumborat unter Entwickelung von Chloraluminium. Die Temperatur, bei welcher die Reaction stattfindet, ist nahezu dieselbe, bei welcher Chloraluminium durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Thonerde und Kohle entsteht. Auch Kieselsäure wurde unter gleichen Umständen angegriffen und in Chlorsilicium verwandelt. Das Borchlorür reagirt ferner auf Zirkonerde und Titansäure, wobei Zirkon-, resp. Titanchlorür und Borsäure entstehen. — Reines Chlorsilicium wirkt weder auf Porcellanmasse, noch auf Glasur ein, selbst nicht bei einer Temperatur, bei welcher das Porcellan zu erweichen beginnt. Wenn man aber Dämpfe von Chlorsilicium durch ein Platinrohr leitet, welches reine amorphe oder krystallisirte Thonerde enthält, so findet ungefähr bei derselben Temperatur wie beim Borchlorür Einwirkung Statt: Es entsteht Chloraluminium, welches sich an dem noch wärmeren Theile des Rohres absetzt und so von dem überschüssigen Chlorsilicium getrennt werden kann. Ebenso reagirt Chlorsilicium auf Zirkonerde unter Entstehung von amorphem Zirkonsilicate, welches in der Röhre bleibt, und festem flüchtigen Zirkonchlorür, welches entweicht. Auf Titansäure wirkt das Chlorsilicium nicht. Diese Reactionen des Bor- und Siliciumchlorürs erinnern an ähnliche der entsprechenden Fluorüre: Borfluorür giebt, in einer Porcellanschale erhitzt, rasch Fluorsilicium; Fluorsilicium wirkt sehr langsam auf Porcellan, aber rasch auf Thonerde und Zirkonerde. (C. r. **75**. 1819.)

Fr. Kuhlmann hat verschiedene natürliche *Kalkphosphate auf Jod und Brom* geprüft. In mehreren derselben fand er Jod, in keinem Brom. (C. r. **75**. 1678.)

A. Arzruni, Ueber die *Isomorphie der wasserfreien Sulphate der alkalischen Erden.* Vf. hat verschiedene Cölestine analysirt und in denselben geringe, aber wechselnde Mengen von Calciumsulphat nachgewiesen, woraus hervorgeht, dass die Sulphate des Strontiums u. Calciums isomer sind. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1043.)

W. Morgen, Bemerkungen zu der Abhandlung von Unger über das *Ultramarin* (C.-Bl. 1872. 818). Vf. zeigt durch Versuche, dass im Ultramarin kein Stickstoff enthalten und demnach die von Unger aufgestellte Formel $AlSiS_2N_2\Theta_3$ falsch ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 24.)

Rammelsberg, Ueber das *Atomgewicht der Cermetalle und die Salze des Ceroxydoxyduls.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 84.)

Becquerel, Darstellung verschiedener *Amalgame und krystallisirter Verbindungen* auf elektrischem Wege. (C. r. **75**. 1729.)

4. Organische Chemie.

E. Jungfleisch, *Reciproke Umwandlung der inactiven Weinsäure und Traubensäure; Darstellung inactiver Weinsäure.* Vor Kurzem hat Vf. ein Verfahren angegeben, nach welchem Rechtsweinsäure in Traubensäure übergeht (C.-Bl. 1872. 613). Dabei wurde bemerkt, dass unter gewissen Bedingungen zugleich inactive Weinsäure entsteht. Er theilt jetzt Näheres über die Bedingungen dieses Versuches mit. *Vollständige Umwandlung der*

Rechtsweinsäure. Die Rechtsweinsäure verschwindet vollständig, wenn man die Einwirkung der Wärme lange genug fortsetzt. Wenn man Traubensäure oder inactive Weinsäure in geschlossenen Gefässen mit Wasser auf 175° erhitzt, so bildet sich keine Spur von Rechts- oder Linksweinsäure; hieraus folgt, dass sich ein Gleichgewicht in Folge etwa eintretender reciproker Umwandlungen bei der Umwandlung der Rechtsweinsäure nicht herstellen kann und dass das Verschwinden dieser Säure nicht limitirt wird, mithin unter den genannten Bedingungen vollständig sein muss. — *Gleichgewicht zwischen Traubensäure und inactiver Weinsäure.* Da die Rechtsweinsäure vollständig verschwindet, so war zu untersuchen, warum es nicht gelingt, die zum Versuche benutzte Weinsäure vollständig und in einer Operation in Traubensäure umzuwandeln. Es liess sich leicht feststellen, dass durch das Auftreten inactiver Weinsäure, welche gleichzeitig mit der Traubensäure entsteht, die Reaction limitirt wird. Wenn man, wie beschrieben, eine gewisse Zeit lang Rechtsweins. mit Wasser erhitzt, so verschwindet dieselbe und Traubensäure und inactive Weinsäure treten auf; setzt man dann die Einwirkung bei 175° fort, so gelingt es nicht, die inactive Weinsäure gänzlich zu beseitigen. Setzt man aber Wasser hinzu und entfernt durch Krystallisation den grössten Theil der entstandenen Traubensäure, so erhält man bei weiterem Erhitzen eine neue Portion von Traubensäure, während zugleich eine entsprechende Menge von inactiver Weinsäure verschwindet. Nach abermaliger Abscheidung der Traubensäure und Erhitzung des Rückstandes gewinnt man ein analoges Resultat u. s. f., mit anderen Worten: wenn das Gemenge eine gewisse Zusammensetzung angenommen hat, so bleibt die Reaction stehen. Behandelt man in gleicher Weise reine inactive Weinsäure, über deren Darstellung Vf. weiter unten Angaben macht, so erhält man das gleiche Resultat: Es bildet sich zuerst eine gewisse Menge Traubensäure, welche man durch fortgesetzte Behandlung in der angegebenen Weise steigern kann. Wenn man umgekehrt, immer unter denselben Bedingungen, Traubensäure erhitzt, so geht dieselbe zum Theil in inactive Weinsäure über und die Reaction bleibt bei einer gewissen Grenze stehen. Scheidet man dann den grösseren Theil der nicht umgewandelten Traubensäure durch Krystallisation von der leichter löslichen inactiven Säure ab, versetzt das krystallisirte Product mit Wasser und erhitzt von Neuem, so wird wieder eine neue Menge von inactiver Säure gebildet etc. Führt man den Versuch nicht bei 175°, sondern zwischen 155 und 170° aus, so nimmt die Menge der inactiven Weinsäure zu. Die Menge des Wassers ist auf den Gleichgewichtszustand insofern von Einfluss, als mit Zunahme derselben ebenfalls die Menge der inactiven Weinsäure steigt. Diese Versuche erweisen also, dass inactive Weinsäure und Rechtstraubensäure sich in einander umwandeln lassen; diese Umwandlung strebt deshalb einem Grenzwerthe zu, der von verschiedenen Bedingungen, besonders von der Temperatur, abhängt. — *Darstellung von inactiver Weinsäure.* Die vorhergehenden Beobachtungen ergeben ein Verfahren zur Darstellung inactiver Weinsäure in grösseren Mengen. Erhitzt man in einem Autoclaven Rechtsweinsäure und Wasser zwei Tage lang auf 165°, so enthält das Product eine verhältnissmässig geringe Menge Traubensäure und der grösste Theil der Rechtsweinsäure ist verschwunden. Man scheidet hierauf die Traubensäure durch Krystallisation möglichst ab, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, theilt sie in zwei gleiche Vol., sättigt das erste mit Kali und mischt das zweite hinzu, um ein saures Salz zu erhalten. Das saure rechtsweins. und traubens. Salz sind in kaltem Wasser wenig löslich, während das inactive Salz leicht löslich ist. Die beiden ersten Salze krystallisiren, wenn man die Flüssigkeit verdampft, allein und das dritte scheidet sich beim Abkühlen der hinreichend conc. Lösung ab. Durch Umkrystallisiren lässt es sich reinigen; es besitzt indess meist eine etwas gelbe Färbung, welche sich durch einige Tropfen Bleiessig und darauf folgende Sättigung mit Schwefelwasserstoff leicht beseitigen lässt. (C. r. **75**. 1769.)

A. Ladenburg, Ueber die Einwirkung von *Zinkäthyl auf Kieselsäuremethyläther.* 40 Grm. Kieselsäuremethyläther, die zwischen 120 und 123° siedeten, wurden mit 24 Grm. Zinkäthyl gemischt, gelinde erwärmt und nach und nach 12 Grm. Natrium eingetragen, wodurch ziemlich lebhafte Einwirkung unter mässiger Gasentwickelung entstand. Das Reactionsproduct wurde durch Destillation gewonnen und daraus durch Fractionirung eine zwischen 125 u. 126° siedende siliciumhaltige Flüssigkeit abgeschieden. Die Verbrennungen derselben gaben mit der Formel $SiC_2H_5(OCH_3)_3$ übereinstimmende Zahlen. Aus der Dampfdichte nach Hofmann im Toluidin-Dampfe berechnet sich das Moleculargewicht zu 146,9, während die Formel 150,0 verlangt. Die Verbindung, welche Vf. *Orthosilicopropionsäuremethyläther* nennt, hat bei 0° ein spec. Gew. von 0,9747; in Wasser ist sie unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Im Geruche und Aussehen gleicht sie dem von Friedel und Ladenburg beschriebenen Orthosilicopropionsäureäthyläther, doch ist sie gegen Wasser, Ammoniak etc. weniger beständig als dieser. Mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure entsteht sofort heftige Einwirkung unter Abscheidung eines festen Körpers; auch beim Stehen mit Wasser findet Zersetzung Statt, die durch Zusatz von etwas NH_3 wesentlich beschleunigt wird. Dieses letzten Mittels hat sich Vf. zur Abscheidung der Silicopropions. bedient; nach 12—24stündigem Stehen findet man meist die ganze Masse in eine durchscheinende Gallerte verwandelt, die beim Trocknen in ein weisses, amorphes, brennbares

Pulver zerfällt, welches nahezu reine Silicopropionsäure darstellt. Danach kann kein Zweifel sein, dass die Reaction nach folgender Gleichung vor sich ging:

$$2Si(\Theta\Theta H_3)_4 + Zn(\Theta_2H_5)_2 + Na_2 = 2Si\Theta_2H_5(\Theta\Theta H_3)_3 + Zn + 2Na\Theta\Theta H_3,$$

d. h. das Zinkäthyl (resp. Natriumäthyl) wirkte nicht Θ-entziehend, sondern es fand ein Austausch Statt zwischen den mit dem Zink und den mit dem Silicium verbundenen Gruppen, welches Resultat übereinstimmt mit Frankland's Untersuchungen der aus Borsäure-Aether und Zinkäthyl entstehenden Producte. — Vf. bemerkt ferner, dass Kieselsäureäther, Zinkmethyl und Natrium bei gewöhnlichem Drucke nicht auf einander einwirken. Erhitzt man aber Zinkmethyl und Kieseläther (ohne Natrium) in zugeschmolzenen Röhren, so muss die Temperatur bis über 300° gesteigert werden, ehe Veränderung sichtbar wird. Dann aber erscheinen im Rohre Krystalle, offenbar von $Zn\Theta H_3\Theta\Theta_2H_5$ herrührend, und durch Zersetzung des entstandenen siliciumhaltigen Aethers erhält man eine brennbare Kieselsäure, wahrscheinlich *Silicoessigsäure*. Weniger erfolgreich waren bisher die Versuche in der Amylreihe. Dagegen erhielt Vf. unter Anwendung von Quecksilberphenyl eine Verbindung, die wahrscheinlich *Silicobenzoësäure* ist. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1081.)

Rich. E. Meyer, Vorläufige Mittheilung. Aethyloxalsaures Calcium liefert bei der Destillation *Oxaläther*. Eine Mischung von Benzoat und Aethyloxalat giebt unter gleichen Umständen *Benzoëäther*. Die beiden Calciumsalze, in gleicher Menge gemischt, liessen bei der Destillation ein Oel übergehen, in dem sich neben etwas Oxaläther (dessen Gegenwart nach dem Vorhergehenden leicht verständlich ist) Benzoësäure-Aether, ausserdem aber auch freie Benzoësäure nachweisen liess. Das Auftreten der letzteren schrieb man der Gegenwart von freier Oxalsäure in dem angewandten Aethyloxalate zu. Ein directer Versuch ergab auch, dass beim Destilliren von wasserfreiem benzoës. Kalk mit entwässerter Oxalsäure ein Gemisch von Benzoësäure und Oxalsäure übergeht. Nach dieser Erfahrung schien aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Oxaläther in einem, wie der Benzoëäther im anderen Falle ihre Entstehung nur der Anwesenheit freier Säure in den destillirten Salzmassen verdankten. Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Aethyloxalat in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, kohlens. Kalk im Ueberschusse hinzugefügt, sodann das Ganze, ohne zu filtriren, möglichst rasch zur Trockne gebracht und endlich noch eine Nacht über $H_2S\Theta_4$ gestellt. Die trockne Masse enthielt nun neben dem äthyloxalsauren Kalk oxalsauren und kohlensauren Kalk. Für sich allein erhitzt, gab auch sie Oxaläther; während bei der Mischung mit benzoësaurem Kalk wiederum Oxaläther, Benzoëäther und freie Benzoësäure im Destillate auftraten. Die Menge der letzteren war, obwohl bedeutend geringer als in dem früheren Versuche, so doch recht erheblich. Es ist dem Vf. nicht gelungen, die Frage nach ihrem Ursprunge aufzuklären. — Vf. hatte erwartet, auf dem beschriebenen Wege zur Darstellung der Ketonsäuren zu gelangen. Dieses Ziel wäre erreicht, wenn es gelänge, folgende Gleichung zu verwirklichen:

$$\Theta_6H_5.\Theta\Theta.Cl + Cl.\Theta\Theta\Theta\Theta_2H_5 + Na_2 = 2NaCl + \Theta_6H_5.\Theta\Theta.\Theta\Theta\Theta\Theta_2H_5.$$

Die Synthese des Benzoësäureäthers aus Brombenzol, Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam, welche Wurtz (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 371) mit so glücklichem Erfolge bewirkt hat, lässt diesen Versuch vielleicht nicht ganz ohne Aussicht erscheinen. Ein anderer Weg wäre der, die gesuchten Säuren von Verbindungen abzuleiten, welche bereits eine ähnliche Constitution besitzen, also z. B. von den Ketonen selbst. Könnte man im Acetophenon, $\Theta_6H_5\,\Theta\Theta.\Theta H_3$, die ΘH_3-Gruppe ohne Zerfall des Moleküls in Carboxyl überführen, so würde die aromatische Brenztraubensäure entstehen, in ähnlicher Weise, wie man vom Toluol durch das Benzylenchlorid, $\Theta_6H_5.\Theta HCl_2$, zum Benzaldehyd (Cahours) und somit zur Benzoësäure gelangt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1073.)

P. Schützenberger, Einwirkung von *Jod auf einige Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe*. Reines *Benzol* mit 20 p. c. trocknen Jods auf 250° in zugeschmolzenen Röhren 100 Stunden lang erhitzt, giebt nur wenig Jodwasserstoffsäure, etwas kohlige Substanz u. Spuren eines dicken syrupartigen Carbürs. Die überwiegende Menge Jod und Benzol bleibt unverändert. *Naphtalin* wird unter denselben Versuchsbedingungen vollständig zerstört, indem Jodwasserstoffsäure und eine schwarze jodhaltige Substanz entsteht. *Toluol* giebt glattere und interessantere Resultate. Es entsteht ebenfalls Jodwasserstoffsäure und eine geringe Menge einer festen schwarzen Substanz; die darüber stehende Flüssigkeit erscheint nach der Entfernung des freien Jods mit grünlichgelber Farbe fluorescirend. Bei der fractionirten Destillation erhält man Benzol und Xylol (oder wenigstens einen bei 140° destillirenden Kohlenwasserstoff). Beide Körper treten nur in geringer Menge und in nahezu äquivalentem Verhältnisse auf. Man kann annehmen, dass das Methyl eines Moleküls Toluol in ein anderes Molekül übergeht, um damit Xylol zu bilden:

$$\underbrace{\Theta_6H_5\Theta H_3}_{\text{Toluol}} + \underbrace{\Theta_6H_5\Theta H_3}_{\text{Toluol}} = \underbrace{\Theta_6H_6}_{\text{Benzol}} + \underbrace{\Theta_6H_4(\Theta H_3)_2}_{\text{Xylol.}}$$

Das Resultat ist der von A. W. Hofmann gemachten Beobachtung analog, der zufällig durch Erhitzen von Methylanilin Toluidin erhalten hat. Toluol für sich, ohne Jod, 100 Stunden

lang auf 270° erhitzt, liefert kaum wahrnehmbare Spuren von Benzol und Xylol. In der oben genannten Flüssigkeit fand man ferner eine grosse Menge nicht angegriffenen Toluols, und nachdem der Siedep. 140° überschritten war, stieg derselbe rasch auf 260°. Die zwischen 260 und 300° übergehende Menge ist ziemlich beträchtlich. Als das Thermometer 310° erreicht hatte, blieb in der Retorte ein dicker syrupartiger Rückstand von schön rother Farbe. Der zwischen 260 und 300° siedende Antheil wurde fractionirt und lieferte einen farblosen öligen Kohlenwasserstoff von angenehmem Geruche, der in einer Kältemischung dicker wurde, aber nicht erstarrte; Siedep. 275°. Die Analysen und Eigenschaften dieses Körpers, sowie die seines Bromderivates ergaben seine Identität mit dem von Zincke durch Einwirkung von Benzylchlorür auf Toluol bei Gegenwart von Zinkstaub erhaltenen *Benzyltoluol.* Der unterhalb 275° siedende Antheil gab Zahlen, welche der Formel $\Theta_{14}H_{15}$ entsprachen und scheint ein Gemenge von Benzyltoluol, $\Theta_{14}H_{14}$, mit einem wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe zu sein. Der dicke rothe Rückstand in der Retorte wurde destillirt und gab über 310° gelbe dicke Flüssigkeiten, bis zuletzt in der Retorte eine feste brüchige und bei 100° schmelzende Masse zurückblieb. Die Kohlenwasserstoffe, welche über 310° destillirten, konnten nicht von einander getrennt werden, allein die Analyse verschiedener Theile des Destillates ergab, dass der relative Gehalt des Wasserstoffes mit dem Steigen des Siedepunktes abnehme. Das letzte syrupförmige, kaum noch flüssige Product enthielt 92,75 Kohlenstoff und 7,28 Wasserstoff, welche Zahlen ungefähr der Formel $\Theta_{14}H_{13}$ entsprechen. Der feste Rückstand wurde mit absolutem Alkohol gekocht und die dadurch erhaltene rothgelbe Lösung setzte beim Erkalten einen festen Kohlenwasserstoff von ziemlich lebhaft zinnoberrother Färbung ab, welcher in Benzol und Chlorkohlenstoff sehr leicht mit orangerother Farbe löslich, in siedendem Alkohol sehr wenig und in kaltem Alkohol fast gar nicht löslich ist. Er schmilzt gegen 100°. Die Analyse ergab 93,62 Kohlenstoff und 6,45 Wasserstoff, welche Zahlen der Formel $2n(\Theta_{14}H_{11})$ entsprechen. Mit Brom in Chlorkohlenstoff behandelt, gab die Verbindung ein hellgelbes, in siedendem Alkohol sehr wenig, in Benzol und Chlorkohlenstoff mit orangerother Farbe lösliches Bromsubstitutionsproduct von der empirischen Formel $2n(\Theta_{14}H_{10}Br)$. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass Jod auf Toluol bei 250° Wasserstoff entziehend wirkt; die Reste von dieser Reaction verbinden sich mit einander, um wasserstoffärmere Condensationsproducte zu geben. Als Hauptproducte dieser Reaction wurden Benzyltoluol, $\Theta_{14}H_{14} = 2\Theta_7H_8 - H_2$, und der feste rothe Kohlenwasserstoff, $2n(\Theta_{14}H_{11}) = 2n(2\Theta_7H_8 - H_5)$, isolirt. Es ist wahrscheinlich, dass die bei der Reaction entstehende Jodwasserstoffsäure die Wasserstoff entziehende Wirkung des Jods bis zu einem gewissen Grade wieder aufhebt, und hieraus erklärt es sich auch, weshalb durch Verlängerung der Reaction die Menge der Condensationsproducte nicht vermehrt wird. (C. r. **75.** 1767.)

Bourgoin und **Verne**, Ueber *Boldin,* ein neues Alkaloid. Die Vff. haben in den campherartig schmeckenden Blättern eines 5—6 Meter hohen chilenischen Baumes, des sog. *Boldo, Peumus, Boldus* Baillon, ausser ätherischem Oele ein neues Alkaloid aufgefunden. Das ätherische Oel ist ein Gemenge von mehreren flüchtigen Stoffen von differentem Siedepunkte (185°—230°—300°). Zur Darstellung des Boldins erschöpfen die Vff. die Blätter zuerst mit Aether, dann mit Alkohol, welcher Weins. in Lösung hält, entfernen aus dem sauren syrupösen Rückstande durch Schütteln mit Aether eine braune riechende Masse, neutralisiren mit Natriumdicarbonat und schütteln aufs Neue mit Aether, der das unreine Alkaloid aufnimmt, das sie durch Lösen in angesäuertem Wasser u. Fällen mit Ammoniak reinigen. Das Alkaloid ist nur zu 0,1 p. c. in den Boldoblättern enthalten, löst sich sehr wenig in Wasser, gut in Alkohol, Aether, Chloroform, kaustischen Alkalien und Benzin, wird durch Jod-Jodkalium gefällt und durch conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure roth gefärbt. (N. Jahrb. Pharm. **39.** 27.)

C. Liebermann und **A. Dittler**, Ueber *Pentabromresorcin.* Die Vff. zeigen, dass dem Pentabromresorcin zwar die von Stenhouse gegebene Formel $\Theta_6HBr_5\Theta_2$ zukommt, dass es aber dennoch nicht wohl als ein Substitutionsproduct des Resorcins aufzufassen ist. Man erhält nämlich durch Erhitzen der Verbindung auf 150° eine Zersetzung, welche der Gleichung $\Theta_6HBr_5\Theta_2 - Br_2 = \Theta_6HBr_3\Theta_2$ entspricht. Diese Verbindung enthält 2H-Atome weniger als dreifach gebromtes Resorcin, von dem sie sich in allen Eigenschaften unterscheidet; sie muss aufgefasst werden als $\Theta_6HBr_3\left\langle\begin{matrix}\Theta\\ |\\ \Theta\end{matrix}\right.$, oder wenn man nur den Chinonsauerstoffen die Fähigkeit zuschreiben will, sich in demselben Moleküle gegenseitig zu binden, als $\Theta_6HBr_3\left\langle\begin{matrix}\Theta-\Theta\\ \\ \Theta-\Theta\end{matrix}\right\rangle\Theta_6HBr_3$, und könnte wohl passend Tribromresorchinon genannt werden. Dann könnte man das Pentabromresorcin als das Bromadditionsproduct $(Br_2)\Theta_6HBr_3\left\langle\begin{matrix}\Theta-\Theta\\ \\ \Theta-\Theta\end{matrix}\right\rangle\Theta_6HBr_3(Br_2)$ betrachten. (Ber. Chem. Ges. 5. 1090.)

John Williams, *Guajacol* und *Kreosot*. Vf. vergleicht die Eigenschaften des Guajacols, welches ja nach den neueren Ansichten einen Hauptbestandtheil des Kreosots darstellt, mit denen verschiedener Sorten Kreosot und Carbolsäure. Das Guajacol war von ihm selbst aus Guajakharz bereitet und stellte eine ölige, gleich nach der Destillation völlig weisse, später eine strohgelbe Farbe annehmende schwere Flüssigkeit dar, welche bei 200° zu sieden begann, dann auf 210° stieg, wo $^8/_{10}$ überdestillirten, während der Rest bei 215° überging; es war stark lichtbrechend, hatte den Geruch feinen Kreosots und löste sich in Essigsäure, aber nicht in Glycerin. Englisches Kreosot, von Morson u. Sohn aus Stockholmer Theer bereitet, beginnt bei 100° zu sieden, dann steigt aber die Temperatur rasch auf 213°, wo 6 p. c. übergehen, weiter auf 216°, wo 34 p. c. überdestilliren, ferner auf 222°, wo weitere 34 p. c. übergehen und auf 231°, wo noch 16 p. c. übergehen; der Rest hat einen bedeutend höheren Siedepunkt. Deutsches Kreosot (aus Buchenholztheer) beginnt bei 200° zu sieden, der Siedepunkt steigt allmälig bis 220° (unter 203° gehen 40 p. c., bei 210° 32 p. c. und unter 220° noch 16 p. c. über). Carbolsäure hat einen constanten Siedepunkt von 180°. Englisches Kreosot löst sich nicht in Glycerin (Morson), ebenso wenig Guajacol, dagegen ist sowohl deutsches Kreosot als Carbolsäure, letztere in allen Verhältnissen, in Glycerin löslich. 50 p. c. Carbolsäure zu Guajacol oder englischem Kreosot gesetzt, machen dasselbe nicht völlig in Glycerin löslich. Die von Flückiger angegebene u. in die Schweizer Pharmakopöe übergegangene Methode zum Nachweise von Carbolsäure mittels Eisenchloridlösung lässt sich nicht zur Auffindung von Carbolsäure in Kreosot verwerthen, weil die braune Färbung, welche Kreosot in gleicher Weise giebt, die blaue Färbung der Carbolsäurereaction verdeckt. Auch die Reaction mit Bromwasser ist in dieser Beziehung nicht zu gebrauchen, da, wie zu erwarten stand, in carbolsäurehaltigem Kreosot dasselbe braune Oel sich absetzt wie bei reinem Kreosot. In conc. Ammoniak löst sich Carbolsäure leicht, dagegen Guajacol und englisches wie deutsches Kreosot schwer, letzteres leichter als das englische, von dem 6 Theile das Lösungsmittel $^1/_4$ (vom deutschen $^1/_2$) aufzulösen im Stande sind. Der in Ammoniak lösliche Theil des englischen Kreosots erhält abdestillirt einen viel angenehmeren und dem des Guajacols ähnlichen Geruch, sein Siedepunkt liegt näher an 210° und das Ganze destillirt unter 220° über. Der nicht in Ammoniak lösliche Antheil des englischen Kreosots riecht widerwärtig, hat aber denselben Siedepunkt wie der lösliche Antheil und löst sich wie dieser nicht in Glycerin. Der in Ammoniak nicht lösliche Theil des deutschen Kreosots behält seinen alten Siedepunkt, löst sich aber nicht mehr in Glycerin; der in Ammoniak lösliche Theil hat einen fast mit dem des Guajacols identischen Geruch, löst sich jedoch in Glycerin. — Die Angabe, dass Salpetersäure mit Carbolsäure Pikrinsäure, dagegen mit Kreosot und Guajacol Oxalsäure liefere, fand Williams nicht bestätigt, vielmehr gaben alle Pikrinsäure oder eine isomere Verbindung. Die aus Kreosot nach Art der Sulphocarbolsäure dargestellte Verbindung hat mit der genannten Säure die grösste Aehnlichkeit. Wird englisches Kreosot in reiner Natronlauge gelöst u. mit Wasser verdünnt, so trübt es sich milchig und giebt bei Destillation eine beträchtliche Menge leichtes Oel; das deutsche bleibt dagegen klar und liefert kein derartiges Oel. Ueberhaupt ist offenbar das deutsche Kreosot der reinere Stoff, wie das ja schon der constantere Siedepunkt andeutet. Morson hat die Angabe von Williams bestätigt, dass deutsches Kreosot in Glycerin sich löst, will dies aber nur in solchen Producten gefunden haben, welche eine Tendenz zur Rothfärbung zeigen (wodurch unter E. der Carbolsäuregehalt angedeutet wird), während es nicht bei den eigentlichen Kreosotarten, welche sich allmälig braun färben, der Fall sei. Ein vollkommen weisses Kreosot, welches Morson aus Paris erhielt, zeigte dieselbe Neigung zum Rothwerden in wenigen Monaten und löste sich in Glycerin. Wird englisches Kreosot mit Carbolsäure gemengt, so wird die ganze Masse in Glycerin löslich. (N. Jahrb. Pharm. **38**. 329.)

Hlasiwetz erörtert in einer vorläufigen Mittheilung, dass durch eine von ihm veranlasste Untersuchung über *einige Alkaloide*, mit deren Ausführung in seinem Laboratorium **H. Weidel** beschäftigt ist, das schon oft angestrebte Ziel erreicht wurde, aus denselben stickstofffreie, aber sauerstoffhaltige, wohl charakterisirte Verbindungen darzustellen, die unzweifelhaft ein neues Licht über die Constitution dieser wichtigen Verbindungen zu verbreiten geeignet sein werden. Dieses Resultat wurde bereits erhalten bei dem Cinchonin, dem Berberin und dem Veratrin, und es scheint, dass alle echten Alkaloide in derselben Weise sich verhalten. Am weitesten gediehen sind die Vorversuche mit dem Cinchonin, welches bei einer, in besonderer Weise geleiteten Oxydation zwei stickstoffhaltige Verbindungen liefert, deren eine die Natur einer Säure besitzt, die sehr gut krystallisirt und sehr schön krystallisirte Salze giebt. Diese Säure entlässt, mit nascirendem Wasserstoff behandelt, ihren Stickstoff als Ammoniak und verwandelt sich in eine andere stickstofffreie, stark dreibasische Säure, welche gleichfalls krystallisirt, und nach ihren allgemeinen Eigenschaften gewissen Pflanzensäuren sehr ähnlich ist. Die zweite, bei der Oxydation des Cinchonins auftretende Verbindung muss noch genauer studirt werden, um sie charakterisiren zu können. Auch sie ist krystallisirt, und so weit die analytischen Daten bis jetzt einen Schluss gestatten, scheinen in dem Cinchonin, welches die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ besitzt, zwei

Atomgruppen, von denen die eine C_{11}, die andere C_9 einschliesst, vereinigt zu sein; jene Säure, deren Stickstoff eliminirbar ist, scheint von der Gruppe mit C_{11}, die andere Verbindung von jener mit C_9 (zugleich der Kohlenstoffgehalt des Chinolins) abzustammen. Die angekündigten Verbindungen sind von allen bisher beschriebenen Oxydationsproducten des Cinchonins verschieden. Es ist beabsichtigt, die Untersuchung auf alle leicht in grösserer Menge zu beschaffenden Alkaloide auszudehnen, und durch diese vorläufige Mittheilung der ersten Hauptresultate soll nur die Priorität derselben gewahrt und der Arbeit selbst ein ungestörter Verlauf gesichert sein. (Wien. Anz. 1873. 13.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Béchamp, Ueber *spontane Alkohol- und Essiggährung der Leber* und über den *(physiologischen) Alkohol des menschlichen Urins*. Die Leber eines so eben geschlachteten Thieres wurde äusserlich mit destillirtem Wasser gewaschen, in Kreosotwasser getaucht u. in ein Gefäss gebracht, dessen Luft man durch Kohlensäure verdrängte. Bald trat Entwickelung von Kohlensäure, Wasserstoff und etwas Schwefelwasserstoff ein und nach drei oder vier Tagen konnte man bei vollkommener Abwesenheit von Fäulnissgeruch in dem Wasser, sowie in der Substanz der Leber eine saure Reaction nachweisen. Es liess sich ferner leicht darthun, dass sich beträchtliche Mengen Alkohol und Essigsäure gebildet hatten. Von anderen Producten, die sich hierbei gleichzeitig gebildet hatten, sieht Vf. zunächst ab. Wenn diesen Versuchen zu Folge in der Leber Alkohol entstehen kann, so lag die Frage nahe, ob er sich selber nicht auch physiologisch erzeugt. Vf. sammelte Urin von Personen, die sich vorher des Genusses von Wein und alkoholischen Getränken enthalten hatten, versetzte denselben mit etwas Kreosot, um die Gährung zu verhindern und konnte aus demselben eine hinreichende Menge Alkohol abscheiden, um diesen durch seine Brennbarkeit zu charakterisiren. Bei einem Versuche sammelte er 2 Liter Urin von einem über 50 Jahre alten Manne und erhielt daraus so viel einer alkoholischen Flüssigkeit, dass er dieselbe mit dem Alkoholometer messen konnte (30 C.-C. à 1 p. c.). In dem Urine jüngerer Personen ist der Alkohol weniger leicht nachzuweisen. (C. r. **75.** 1830.)

Sacc hat den *Urin von Murmelthieren* analysirt. Die Thiere wurden hauptsächlich mit Mohrrüben gefüttert, welche 12 p. c. Zucker enthalten. An einem Tage liessen sie 535 Grm., an dem darauf folgenden 775 Grm., was bei einem Körpergewichte von 2124 Grm. (2 Versuchsthiere) 25 und 36 p. c. Urin Lebendgewicht entspricht; diese Quantität erscheint auffallend gross und zeigt wohl an, dass bei diesen Nagethieren die Lungen- und Hauttranspiration unbedeutend ist. Der Urin war hellgelb, bisamartig riechend und hinterliess beim Abdampfen im Wasserbade 0,87 bis 1,14 p. c. fette Substanz, welche aus 19,44 Harnstoff, 74,23 doppeltkohlens. Natron, 5,67 Chlorkalium und 0,66 Chlormagnesium bestand. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Hippursäure und Milchsäure waren nicht nachzuweisen, ebenso wenig Kalk. Der Urin von mehreren Tagen, über freiem Feuer abgedampft, entwickelte reichliche Mengen von Kohlensäure und hinterliess Krystalle von wasserhaltigem, doppeltkohlens. Natron in einer braunen Mutterlauge, in welcher nur Harnstoff und eine klebrige leimähnliche Substanz gefunden wurde. Diese Resultate deuten nach dem Vf. darauf hin, dass der Zucker bei der Ernährung in Milchsäure verwandelt wird, diese dann verbrennt und in den Urin als Dicarbonat übergeht. (C. r. **75.** 1839.)

L. Raab, Ueber den *Stärkemehlgehalt verschiedener Kartoffelsorten*. Folgendes ist die Fortsetzung der vom Vf. früher (C.-Bl. 1872. 424) gegebenen Mittheilung.

Nr.	Namen der Sorten	Neue Sorten p. c. an Stärke	Neue Sorten p. c. an Trockensubstanz	Nr.	Namen der Sorten	Neue Sorten p. c. an Stärke	Neue Sorten p. c. an Trockensubstanz
62.	Kanagava	13,12	20,66	73	Halberstädter, weisse runde	25,49	33,38
63.	Quasia	9,54	16,96	74.	Engl. Bovinea	16,35	23,98
64.	Patersons Alexander	17,99	25,66	75.	Engl. Milky-whyte	15,42	23,02
65.	Patersons	17,75	25,42	76.	La Circassienne	16,81	24,46
66.	Confoederata	11,32	18,79	77.	Large Callao	24,50	32,36
67.	Bienfaiseur	9,54	16,96	78.	Sebec	14,50	22,07
68.	Bovinea Patersons	12,90	20,42	79.	Runde, weisse 6 Woch.-Kart.	23,52	31,36
69.	Patersons Albert	14,27	21,83	80.	König der Frühen	26,74	34,96
70.	Patersons Zebra	9,54	16,96	81.	Erfurter unvergl. Tafelsorte	15,42	23,02
71.	Beste aller Blauen	15,19	22,78	82.	Königin der Frühen	23,03	30,85
72.	Massachusset's	22,05	29,85	83.	Carmoisinrothe Larnet (chilenische)	26,74	34,96

Bei den wiederholten Untersuchungen von bereits untersuchten Kartoffeln wurde blos auf den wichtigeren Amylumgehalt Rücksicht genommen, wobei Folgendes resultirte:

Namen der Sorten	Proc.-Gehalt an Stärkemehl. I. Ernte	II. Ernte	Namen der Sorten	Proc.-Gehalt an Stärkemehl I. Ernte	II. Ernte
Gleason late	9,0	17,05	Clima	25,78	25,24
Röthliche Nieren	26,00	15,19	6 Wochenkart., weisse lange	9,5	9,0
Early Callao	25,74	19,89	Riese von Marmont	19,89	17,99
Engl. Flourball	25,74	24,25	Bisquit	11,77	18,70
Marjolin-Nieren	14,04	9,00	Amerik. Rosakartoffel	16,11	25,80
Schwere Riesen	10,87	26,74			
Mohawk	15,42	15,65			

(N. Jahrb. Pharm. **39**. 15.)

C. Binz, Ueber den Einfluss des *Aethyl-Alkohols auf die thierische Wärme*. (Ber. Ch. Ges. **5**. 1082.)

Defresne hat Untersuchungen über die *Gallen- und Pankreas-Secretionen bei den Omnivoren* ausgeführt, über deren Resultate Bernard folgendermaassen berichtet: Die Galle übt durch ihre Alkalinität einen grossen Einfluss auf die Pankreasverdauung, welche ohne diese Reaction auf ein Drittel herabgesetzt wird. Die Galle emulgirt die Fette durch eine besondere organische Säure, welche nur im freien Zustande wirkt, welche aber alle Säuren verdrängt, unter Bedingungen, wie solche im Dünndarme vorhanden sind. Die so emulgirten Fette bleiben neutral und werden nicht im Mindesten verändert. Der pankreatische Saft wandelt die verschiedensten Albuminate in durch Wärme nicht coagulirbare, in Alkohol lösliche Albuminone um, führt Stärkemehl vollständig in Traubenzucker über und spaltet die Fette in Glycerin und Fettsäuren; letztere emulgiren sich spontan und können natürliche Fette in Emulsion umwandeln. (C. r. **75**. 1777.)

Sigm. Weiss, Ueber die *Quelle des Leberglykogens*. Das Leberglykogen wird von den Einen als Product eines fortwährenden Zerfalles von organischen Verbindungen, wahrscheinlich Eiweisskörpern, angesehen, während es Andere aus den Kohlehydraten der Nahrung herleiten und annehmen, dass sich ein Theil derselben direct in Glykogen umwandle. Für die letztere Ansicht ist geltend gemacht, dass man durch Zufuhr von Stärke oder Zucker das Glykogen in der Leber sehr rasch vermehren kann. Weiss hat nun gezeigt, dass dasselbe durch Zufuhr von Glycerin erzielt wird, während es doch höchst unwahrscheinlich ist, dass sich Glycerin im Körper in Glykogen umwandle. (Wien. Anz. 1873. 2.)

E. Schulze, Ueber die *Zusammensetzung des Wollfettes*. Hartmann hat im Jahre 1868 nachgewiesen, dass das Wollfett kein Glycerin enthält. Durch Zerlegen des Wollfettes mit alkoholischer Kalilauge erhielt er eine Substanz, welche die Reactionen des Cholesterins gab. Dies hat Vf. zunächst bestätigt und ausserdem dargethan, dass das Cholesterin in dem Wollfette sowohl im freien Zustande als auch in Form von zusammengesetzten Aethern (Benzoësäure-Cholesterinäther) vorkommt. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1075.)

Ch. Erin, *Silber in Bismuthum nitricum* des Handels. (N. Jahrb. Pharm. **39**. 20.)

Batha, Ueber die *Abstammung des Olibanum*. (N. Jahrb. Pharm. **38**. 336.)

J. F. Albers, Ueber den *Wassergehalt* des im Handel vorkommenden *schwefelsauren Chinins*. (Arch. Pharm. [3] **2**. 23.)

G. Macdonald, Bereitung der *Bromide (Hydrobromate) des Chinins, Morphins, Strychnins, sowie des Calciumbromürs*. Die meist als Bromide bezeichneten bromwasserstoffs. Alkaloide lassen sich leicht durch Fällung der Lösungen ihrer neutralen schwefelsauren Salze mit Brombarium gewinnen. Das letztere hat man sich durch Sättigung einer Lösung von Bromwasserstoffsäure mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt zu bereiten. Man leitet in wässrige Bromlösung (1:8) Schwefelwasserstoff, bis das ganze Brom in Bromwasserstoff übergeführt ist, filtrirt und erwärmt, bis aller Schwefelgeruch verschwindet. Anderentheils giebt man zu einer siedend heissen Lösung von Chlorbarium überschüssige Lösung von kohlens. Ammoniak, mit etwas Ammoniak versetzt, wäscht den Niederschlag wiederholt aus, bis die Waschflüssigkeit durch salpetersaures Silber keine Trübung giebt und macht ihn dann mit Wasser zu einem dünnen Breie an, der dann in kleinen Portionen in die Bromwasserstofflösung bis zur neutralen Reaction eingetragen wird. Man filtrirt dann und dampft ein, jedoch nicht bis zur Krystallisation, die schwer gelingt. Man setzt von der conc. Brombariumlösung zu einer Lösung von gewöhnlichem schwefels. Chinin so lange, bis keine Fällung mehr erfolgt. Man filtrirt dann eine kleine Menge, säuert mit Salpeters. an und prüft mit verdünnter Schwefelsäure auf Baryt, bei dessen Gegenwart noch Chininsulphatlösung hinzuzufügen ist. Ist Baryt nicht zugegen, so säuert man eine andere Portion des Filtrates mit Salpetersäure an und setzt einige Tropfen Brombariumlösung hinzu; entsteht dann noch Trübung, so muss man mit grösster Vorsicht Brombarium zusetzen, bis nahezu alles Chininsulphat zersetzt ist. Ist aller schwefels. Baryt niedergeschlagen, so filtrirt man die noch warme Lösung in eine Porcellanschale und verdunstet bei mässiger

Wärme bis zu beginnender Krystallisation. Die seideglänzenden Nadeln des Chininbromids lösen sich in 40 Thln. kaltem Wasser und scheinen kein Krystallwasser zu besitzen. Die ebenfalls krystallinischen Bromide von Morphin und Strychnin, welche sich ebenso leicht wie die entsprechenden Sulphate lösen, werden auf analoge Weise bereitet. Um Calciumbromür darzustellen, löst man Bromammonium in Wasser, erhitzt zum Sieden und trägt Kalkmilch (von reinem calcinirten Kalk gemacht) in kleinen Quantitäten ein, bis keine Ammoniakdämpfe mehr auftreten, filtrirt die Lösung, dampft zur Syrupconsistenz ab und rührt bis zum Erkalten um. Das Salz ist zerfliesslich und muss in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Man vermeide unreinen Kalk; manche Kalksorten enthalten bedeutende Mengen an kohlensaurer Magnesia, wo dann natürlich Brommagnesium entsteht. Man hüte sich aber auch vor der Anwendung zu grosser Mengen von Kalk bei Zersetzung des Bromammoniums, weil sonst ein basisches Bromid entsteht. (N. Jahrb. Pharm. **38**. 322.)

G. H. Barckhausen, Ueber Bereitung von *Seifenspiritus*, *flüssigem Opodeldoc* und *medicinischer Seife*. (Arch. Pharm. [3] **2**. 18.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Gérardin, *Bestimmung des Sauerstoffes im Regenwasser und im Wasser der Seine* zu verschiedenen Zeiten.

Regenwasser	Sauerstoff im Lit.	Seinewasser	Sauerstoff im Liter	Wasserstand im Pegel
19. Oct.	8,00 C.-C			
25. Nov.	4,33	9. Oct.	3,75 C.-C.	1,80 Mtr.
26. „	3,17	30. „	6,00	2,10
27. „ Früh	4,80	19. Nov.	3,99	4,00
27. „ Mittag	4,40	24. „	3,33	5,20
27. „ Abend	2,63	27. „	3,40	5,30
28. „	2,59	1. Dec.	3,51	5,80
29. „ Früh	3,19	2. „	3,78	5,90
29. „ Abend	4,72	4. „	3,83	5,80
30. „	3,78	8. „	3,60	5,90
2. Dec.	3,77			
4. „	3,22			
7. „	4,04			
8. „	4,00			

Bei feinem und anhaltendem Regen ist das Wasser weniger reich an Sauerstoff als bei Platzregen. Die Zertheilung der Tropfen scheint also durch Vermehrung der Oberfläche den Sauerstoffverlust zu begünstigen. (C. r. **75**. 1713.)

Uloth, Ueber *das Karlsbader Salz*. (N. Jahrb. Pharm. **39**. 5.)

Aug. Husemann, Neue *Untersuchungen der Heilquellen von Tarasp*. (N. Jahrb. Pharm. **38**. 257.)

Daubrée, Ueber den *Meteoriten von Bandong (Java)*. Dieser Meteorit ist am 10. Dec. Nachm. 1 Uhr 30 Min. im J. 1871 gefallen und wurde in mehrere Stücke zertrümmert aufgefunden. Die drei grössten besassen ein Gewicht von resp. 8, 2,24 und 0,68 Kgrm., während drei kleinere zusammen etwa 150 Grm. wogen. Die chemische Analyse, von Vlaanderen auf Java ausgeführt, ergab: 1. In Salzsäure löslicher Theil, im Ganzen 60,17 p. c. betragend: 2,13 Schwefel, 4,95 Eisen, 1,03 Nickel, 0,14 Kobalt, 0,12 Manganoxydul, 16,87 Eisenoxydul, 12,81 Magnesia, 0,30 Kalk, 0,89 Kali, 0,70 Natron, 1,43 Thonerde, 17,25 Kieselsäure; 2. in Salzsäure unlöslicher Theil, im Ganzen 39,83 p. c. betragend: 4,41 Chromeisen, Spur Manganoxyd, 4,30 Eisenoxydul, 0,43 Magnesia, 0.76 Kalk, 0,18 Kali, 1,49 Natron, 2,53 Thonerde, 20,40 Kieselsäure. Hiernach stellt der Analytiker für den Meteoriten folgende Zusammensetzung auf:

Nickeleisen	2,81	Peridot	47,26
Schwefeleisen	5,44	Augit	20,98
Chromeisen	4,41	Feldspathartiges Mineral	17,00.

(C. r. **75**. 1676.)

7. Analytische Chemie.

A. Arzruni hat bei der Analyse verschiedener calciumhaltiger Cölestine gefunden, dass die bis jetzt angewandten Methoden zur *Trennung von Calcium und Strontium* ungenügend sind. Die besten Resultate ergab ihm folgende Methode: Nach Aufschliessen des Sulphates mit Na_2CO_3 wurde die Lösung der entstandenen Carbonate mit $(NH_4)_2SO_4$ behandelt, wobei $SrSO_4$ allein niederfiel. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit musste dennoch bis zu einer gewissen Concentration eingedampft werden, damit auch das in Lösung gebliebene $SrSO_4$ sich abschied. Hier tritt aber das Mangelhafte auch dieser Methode ein: das $SrSO_4$ riss auch Spuren von $CaSO_4$ mit sich nieder, obwohl der in der übrig behaltenen Flüssigkeit durch $C_2H_2O_4$ erzeugte Niederschlag neben Ca auch noch Spuren von Sr enthielt. Es waren freilich Spuren, die sich eben noch mittels des Spectralapparates nachweisen liessen. Von Vortheil ist es, die Aufschliessung mittels $(NH_4)_2CO_3$, bei Zusatz von Wasser in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade zu vollführen, wobei jedoch die Vorsichtsmaassregel zu beachten ist, dass die Röhren im Wasserbade horizontal zu liegen kommen, denn bei verticaler Stellung derselben sinkt der Cölestin als schwerere Masse zu Boden und wird sehr oft nur unvollkommen an der Berührungsfläche umgewandelt. Bei Anwendung horizontaler Röhren war die gänzliche Umsetzung nach Verlauf von 12—18 Stunden vollzogen. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1044.)

M. Quehl und **H. Köhler**, Verhalten von *Apomorphin gegen Reagentien*. Ausser den früher von Matthiessen und Wright angegebenen Reactionen heben die Vff. noch folgende hervor. Vermischt man Apomorphinlösung mit 1. Rhodankalium, so entsteht ein weisser, käsiger, voluminöser Niederschlag, der in der Hitze löslich ist; 2. Ferrocyankalium, so wird die Lösung rothgelb, feinflockig, opalisirend, scheidet sich beim Kochen noch deutlicher aus, ballt sich zusammen und wird lauchgrün; 3. Ferridcyankalium, so bildet sich ein weisser käsiger Niederschlag (ähnlich wie Quecksilberniederschläge), unlöslich beim Kochen und sich, während er sich zusammenballt, violetschwärzlich färbend; 4. Tannin, so entsteht ein gelbgrünlicher, in der Kochhitze unlöslicher und sich später in grösseren Flocken langsam abscheidender Niederschlag; 5. Goldchlorid, so resultirt ein schön purpurrother und dem beim Versetzen einer Zinnsalzlösung mit Goldlösung entstehenden gleichender dicker Niederschlag; bei grosser Verdünnung ist derselbe ziemlich leicht löslich und nimmt beim Kochen eine dunklere, mehr braunrothe Nuance an; 6. Pikrinsalpetersäure, so entsteht selbst in der grössten Verdünnung ein citronengelber voluminöser und in der Siedehitze wieder löslicher Niederschlag; 7. Kupfersulphat, so tritt eine weissbläuliche, beim Kochen saftgrün werdende Trübung hervor; 8. Jodjodkalium, so erhält man einen blutrothen, beim Kochen wieder verschwindenden Niederschlag; 9. Zinnchlorür, so entsteht ein weisser, beim Kochen löslicher Niederschlag; 10. Zinkacetat, so wird ein leichter, beim Kochen sofort wieder verschwindender Niederschlag erzeugt; 11. Bleiessig, so tritt nach längerem Stehen eine grünliche Trübung ein; 12. Arseniger Säure, so erhält man keinen Niederschlag, sondern nur eine grünliche Trübung; 13. Essigsaurem Baryt, so resultirt eine sehr leichte weissliche Trübung und nach längerem Stehen ein grünlicher Niederschlag. (N. Jahrb. Pharm. **39**. 26.)

Ueber die directe Darstellung des Eisens aus den Erzen,

von

Peter v. Tunner.

Die Bestrebungen der directen Darstellung des Eisens aus den Erzen scheinen durch das Danks'sche Maschinpuddeln in ein neues Stadium gelangen zu sollen. Da bei diesem Maschinpuddeln 6 bis 7 p. c. mehr Puddlingseisen ausgebracht als Roheisen eingesetzt wird und dabei überdies von dem Gewichte des verpuddelten Roheisens 6 bis 7 p. c. fremde Bestandtheile in Wegfall kommen, so müssen bei jedem Centner des verwendeten Roheisens 12 bis 14 Pfund Eisen aus den Erzen gewonnen werden. Oder mit Berücksichtigung, dass angeblich das Danks'sche Puddlingseisen 2 bis 3 p. c. mehr Schlacke enthält als das gewöhnliche Puddlingseisen, beträgt die per Centner des verwendeten Roheisens aus den Erzen gewonnene Menge an Eisen durchschnittlich bei 10 Pfund. Und da auf einen Centner Roheisen ungefähr

30 Pfd. Erze verbraucht werden, so berechnet sich das Ausbringen an Eisen aus den verwendeten reinen Erzen zu 30 bis 35 p. c., was mit DANKS' Angabe übereinstimmt, dass aus diesen reinen Erzen beiläufig die Hälfte des darin enthaltenen Eisens gewonnen werde.

Es ist dies offenbar eine directe Darstellung des Eisens aus den Erzen, nur ist diese directe Darstellung hierbei nicht der Haupt-, sondern blos ein Nebenprocess. Bewerkstelligt wird dieser Process vorwiegend durch den im Roheisen enthaltenen und mit diesem im flüssigen Zustande befindlichen Kohlenstoff, welcher mit den grossentheils gleichfalls in flüssigen Zustand versetzten und anderentheils die feste innere Umfassungswand bildenden Erzen in der innigsten Berührung erhalten wird.

Nachdem dieser Erfolg einer directen Darstellung des Eisens als Nebenprocess vor Augen lag, war die Idee sehr nahe gerückt, in ähnlicher Weise die directe Darstellung als Hauptprocess durchzuführen. Wirklich ist dieser Gegenstand in der Versammlung der Mitglieder des Iron-et-Steel-Instituts am 20. und 21. März 1872 zu London mehrseitig besprochen worden. SIEMENS, welcher bekanntlich seit Jahren im Grossen Versuche mit der directen Darstellung des Eisens und Stahles aus den Erzen durchführt, erklärte bei dieser Versammlung, dass es in einem rotirenden Herde sehr schwer halten würde, eine solche Temperatur zu erzeugen, um 5 bis 6 Tonnen reines Eisen im flüssigen Zustande zu erhalten, und dass es ferner insbesondere nicht möglich sein würde, darin Stahl im Flusse zu erhalten, weil dieser in Berührung mit den aus Eisenerzen bestehenden Ofenwandungen sofort seines geringen Kohlengehaltes beraubt werden müsste. Zugleich bemerkte SIEMENS, dass er schon vor einigen Jahren auf rotirende Apparate seine Aufmerksamkeit gewendet habe, und zwar nicht zum Puddeln, sondern zur Ausführung des gegentheiligen Processes, nämlich zur Reduction der Oxydate in den metallischen Zustand, und dass er hoffe, in Kürze das Vergnügen zu haben, dem Institute seine diesfallsigen Erfolge zur Kenntniss zu bringen.

SNELUS, welcher mit grosser Umsicht und fast erschöpfend den chemischen Theil des Danks'schen Maschinpuddelns bearbeitet hat, gab auf eine dieserwegen an ihn gestellte Interpellation die Erklärung ab, dass er nicht glaube, dass es möglich sei, in dem Danks'schen Ofen die directe Darstellung des Eisens aus den Erzen viel weiter zu treiben, wie es als Nebenprocess bereits geschehen ist, weil es nicht möglich sei, mehr Kohlenstoff (und dasselbe gilt von Silicium) im flüssigen Zustande zur Wirksamkeit zu bringen, als eben im Roheisen enthalten ist. SNELUS ist demnach der Ansicht, dass zur Reduction des Eisens aus den Erzen in einem dem Danks'schen Apparate ähnlichen rotirenden Herde die Anwesenheit des wirksamen Kohlenstoffes im flüssigen Zustande nothwendig sei.

Es kann füglich nicht bezweifelt werden, dass die Vermengung mit den in flüssigen Zustand versetzten Erzen und als Folge davon auch die Berührung und Einwirkung des Kohlenstoffes im flüssigen Zustande eine vollständigere sein müsse, als es bei fester Aggregatform der Erze und des Kohlenstoffes möglich ist. Selbst bei dem gasförmigen Zustande des Kohlenstoffes, als Kohlenoxydgas, kann die Einwirkung desselben auf die zu reducirenden Erze keine so energische sein, als sie es bei dem durchweg tropfbar flüssigen Zustande ist, weil im ersteren Falle entweder die Temperatur eine niedrigere oder die Berührung zwischen den geschmolzenen Erzen und den Kohlenoxydgasen eine unvollkommnere ist. Indessen steht doch ausser Zweifel, dass unter Umständen, wie sie im Danks'schen Rotationsherde obwalten, eine Reduction des Eisens eintritt, namentlich wenn durch die Beigabe von reinem vegetabilischen oder mineralischen Brennstoffe in festem Aggregatszustande nachgeholfen, also Holzkohle, Anthracit, Coaks oder reine Stückkohle im zerkleinerten Zustande in entsprechender Menge beigegeben wird. Durch die Rotation des Herdes muss dabei die Berührung zwischen den mehr oder weniger geschmolzenen Erzen und der festen Kohle eine relativ sehr vollkommene, und darum in dieser hö-

heren Temperatur die Reduction des Eisens eine ziemlich energische werden. Es darf dies um so mehr angenommen werden, als in den ersten Vierziger-Jahren, in Steiermark wie in Oberschlesien, aus reinen Eisenerzen durch ähnliche Behandlung auf dem Herde gewöhnlicher Puddlingsöfen Eisen dargestellt, aber als nicht ökonomisch wieder aufgegeben worden ist.

Bei den älteren langgeübten Manipulationen und auch den neueren Versuchen mit der directen Darstellung des Eisens ward die Reduction des Eisens bei fester Aggregatform der Erze somit in relativ niedriger Temperatur durchgeführt, wie dies im Hohofen, wenigstens vorwaltend, der gleiche Fall ist. Hierbei erfolgt die Reduction sehr langsam, und auch ziemlich ungleich, je nach der Lage und Grösse der einzelnen Erzstücke und Stückchen. Eine Temperatursteigerung bis zum Schmelzen der Erze wird dabei thunlichst vermieden, weil die Reduction des Eisens aus den geschmolzenen verschlackten Erzen dadurch sehr erschwert wird, dass den reducirenden Gasen der Zutritt zu den nicht reducirten Theilen gehindert und (wie dies im Hohofen eintritt) die geschmolzenen Partieen sich überdies rasch der weiteren Berührung des gasförmigen und des festen Kohlenstoffes entziehen. Dass jedoch die Reduction des Eisens aus den flüssigen Schlacken durch Kohle sehr rasch erfolgt, wenn die innige Berührung zwischen beiden erhalten wird, beweist das Verhalten der Eisenschlacken bei der Probe im Kohlentiegel, bei welcher diese Schlacken sich als leichtflüssig zeigen, während sie im Hohofen doch sehr strengflüssig sind, d. h. viel Brennstoff bei ihrer Verhüttung erfordern.

Bei den neueren Versuchen mit der directen Darstellung des Eisens ward die Reduction der Erze entweder als abgesonderter Process betrieben, wie es bei den Tiegel-, Röhren- und Schacht-Reductionsöfen nach Gerstorf und Chenotte der Fall war, oder er wurde ohne Abkühlung der reducirten Erze in einem aus mehreren einzelnen, aber zusammenhängenden Herden bestehenden Apparate bis zur fertigen Luppe fortgesetzt, wie dies bei der Methode von Yates geschehen ist. Die Reduction ist bei allen diesen Versuchen mit eingemengtem Kohlenklein und mit äusserer Erhitzung zwar etwas langsam, aber immerhin genügend, und theilweise selbst bis zur Bildung von Roheisen erfolgt; allein bei der darauf zu vollbringenden Absonderung der Schlacke von Eisen stellten sich die Schwierigkeiten ein. Namentlich bei dem Verfahren von Yates war für die Durchführung der Reduction nur der mit den fein gepochten Erzen vermengte Brennstoff (22 p. c. Steinkohlenpulver vom Gewichte der zu reducirenden Erze) benöthigt, indem die äussere Erhitzung durch die vom Schmelzherde abziehende Ueberhitze bewerkstelligt wurde. Gerstorf und Chenotte begnügten sich zuletzt mit der Verarbeitung der reducirten Erze in Frischherden oder Rennherden, während Yates einen Puddlingsherd mit erhitztem Unterwinde verwendete, und wie bekannt, alle sind als nicht ökonomisch verworfen worden.

Als feststehend erscheint, dass (abgesehen von der vorläufigen Darstellung eines kohlenreichen leichtflüssigen Eisens) zur Trennung der Schlacken- und Metalltheilchen in den reducirten Erzen zunächst nur zwei Wege offen stehen: entweder bei gewöhnlicher Schmelztemperatur die Bildung einer eisenreichen, aber leicht- u. dünnflüssigen Schlacke in einem Apparate ähnlich einem Frisch- oder einem Puddlingsherde; oder unter Bildung einer ungewöhnlich hohen Temperatur, bei welcher selbst das wenig gekohlte Eisen in entsprechend flüssigen Zustand versetzt wird und sich von der hierbei auch ohne grösseren Eisengehalt dünnflüssig zu erhaltenden Schlacke gehörig absondern kann. Für den letzteren Weg ist nur allenfalls mit einem Siemensofen die nöthige Temperatur zu Stande zu bringen und scheint Siemens jedenfalls diesen Weg vornweg eingeschlagen zu haben. Ob Siemens auch bei Anwendung rotirender Apparate zur schliesslichen Trennung von Schlacke und Eisen noch diesen Weg befolgt, muss dahin gestellt bleiben, bis er seinem Versprechen gemäss dem „Iron-et-Steel-Institute" darüber eine Vorlage zu machen in der Lage ist.

Obgleich sich bei der vorliegend in Frage gestellten Art der directen Darstellung

des Eisens aus den Erzen auch rücksichtlich der technischen Durchführbarkeit einige Bedenken nicht unterdrücken lassen, wie namentlich die Bestimmung der richtigen Grösse und Menge des beizugebenden Kohlenkleines und die schliessliche Absonderung der Reste desselben u. a. m., so drängen sich die vornehmsten Zweifel für einen praktischen Erfolg doch ebenfalls wieder, wie bei den älteren Methoden, mehr auf der ökonomischen Seite heran. — Angenommen, es gelänge das nachgetragene Kohlenklein so vollständig zu verzehren. dass die Absonderung der geringen Reste desselben durch die Schlacke keinem Anstande unterliegt u. schliesslich neben der entsprechend flüssigen Schlacke eine relativ reine Luppe erhalten wird, so muss diese Schlacke auch im rotirenden Herde nothwendig ein basisches Eisensilicat sein, und dabei wird aus den reinen reichen Eisenerzen, wie die Erfahrung zeigt, höchstens die Hälfte des Eisens gewonnen, während die andere Hälfte in der Schlacke bleibt. Etwas unreinere ärmere Erze sind dabei absolut nicht zu verwenden. Wie bemerkt, wird bei der alten directen Darstellung des Eisens aus den Erzen, in Stucköfen und Rennherden, sowie bei dem neuen Danks'schen Maschinpuddeln aus den verwendeten reinen und reichen Erzen auch nur beiläufig der halbe Gehalt an Eisen gewonnen, während die übrige Hälfte zur Bildung der dabei nothwendigen basischen Eisenschlacke gleichsam verloren geht. Je härter, stahlartig das solchergestalt erzeugte Eisen ist, desto mehr wird an Eisen ausgebracht, desto weniger verbleibt davon in der Schlacke; aber erst dann, wenn das dargestellte Eisen dabei als Roheisen erscheint, kann der Eisengehalt der Schlacke auf wenige Procente reducirt werden. Nur unter Umständen, wie sie beim Bessemern obwalten, ist es möglich, selbst das flüssig bleibende Stabeisen von einem sehr geringen Kohlengehalte mit einer nur wenige Procente Eisen haltenden Schlacke zu vereinigen.

Der Umstand, dass bei der in Frage stehenden directen Darstellung des Eisens in rotirenden Herden nur ungefähr die Hälfte des in den reichen Erzen enthaltenen Eisens gewinnbar ist, und dadurch die Kosten für die Erze auf das Doppelte gesteigert werden, bildet jedoch nicht das alleinige Bedenken rücksichtlich des ökonomischen Ausfalles, sondern der Brennstoffbedarf, welcher sich dabei einstellen muss, lässt den ökonomischen Erfolg nicht minder zweifelhaft erscheinen, wie folgende Betrachtung zeigt.

In einem rotirenden Herde von der Grösse, wie sie derzeit bei dem Danks'schen Maschinpuddeln mit 6 Ctr. Roheiseneinsatz gebräuchlich sind, dürften auch Erz-Chargen mit 6 bis 8 Ctrn. gemacht werden, die Dauer der Charge etwa 1 Stunde betragen und an $1^3/_4$ bis $2^1/_2$ Ctr. schwere Luppen gewonnen werden. Sollte der Reductionsprocess in dieser höheren Temperatur und vollständigeren Berührung mit der Kohle sehr rasch erfolgen, dann würde allerdings die Chargendauer mit 1 Stunde zu hoch, zugleich aber auch (wegen starken Aufsteigens der Masse) das Erzquantum per Charge mit 6—8 Ctr. zu gross angenommen sein, daher das Schlussergebniss nahe ungeändert bleiben dürfte. In derselben Zeit werden bei dem Danks'schen Maschinpuddeln mit Roheisen an $6^1/_2$ Ctr. Luppen erhalten und dazu 7—8 Ctr. Steinkohle verbraucht. Es dürfte somit der Brennstoffaufwand per Ctr. Luppeneisen aus den Erzen ungefähr 3—4 Ctr. guter Steinkohle oder $4^1/_2$—5 Ctr. guter Braunkohle, also ungefähr das doppelte bis dreifache Quantum von dem betragen, was gegenwärtig zum Verpuddeln des Roheisens benöthigt wird. Dabei ist immer vorausgesetzt, dass nur sehr reine reiche Eisenerze von ca. 60 p. c. Eisengehalt verwendet werden, Erze, wie sie in den Eisenwerks-Districten von Oesterreich eine Seltenheit sind. Mit der Abnahme des Eisengehaltes in den Erzen müssen die Kosten für die Erze und den Brennstoff sich rasch steigern, so zwar, dass bei Erzen von 40 und selbst bis gegen 50 p. c. Eisengehalt an eine directe Darstellung des Eisens kaum mehr zu denken ist, besonders dann nicht, wenn die das Erz begleitenden Bergarten vornehmlich Kiesel- oder Thonerde enthalten.

Die Aussichten für einen ökonomisch günstigen Erfolg sind demnach im Grossen

sehr gering, für Oesterreich um so geringer, als daselbst meist nur 40 bis 50 procent. Erze oder Beschickungen zu Gebote stehen. Dessenungeachtet ist ein diesfallsiger Versuch, speciell für Innerösterreich, insofern nicht unbedingt zu verwerfen, als auf diesem Wege die Darstellung des Eisens, mit Umgehung des Hohofenprocesses, durch nicht backende Stein- und Braunkohlen ermöglicht wäre und man sich dieserwegen immerhin entschliessen könnte, für diesen Process nur die sehr reinen und reichen Eisenerze auszuhalten und die grössere Menge der armen Erze dem Hohofenprocesse zu belassen. Wenigstens dort, wo ein Danks'scher Puddlingsapparat ohnedies schon besteht, wäre es wohl gerechtfertigt, die relativ geringen Kosten nicht zu scheuen, welche einige diesfallsige Versuche verursachen würden, indem durch deren Ergebnisse mindestens bessere Anhaltspunkte für ein weiteres Vorgehen auf diesem Wege gewonnen würden, als die blosse Theorie zu bieten vermag.

Um auf dem in Frage stehenden Wege der directen Darstellung des Eisens weniger Eisen durch die abfallende Schlacke zu verlieren, könnte aber auch dergestalt manipulirt werden, dass vorerst durch die Beigabe einer grösseren Kohlenmenge statt weichen Eisens Roheisen und mit diesem eine wenig Eisen enthaltende Schlacke erhalten würde, wornach vorerst die Schlacke abgestochen und dann erst durch Beigabe einer neuen Erzpartie auf die Darstellung des reinen Eisens hingearbeitet würde. Oder mit anderen Worten, es soll zuerst im rotirenden Herde Roheisen dargestellt und dieses sofort nach der Danks'schen Methode verpuddelt werden. Thatsächlich wurde bei den berührten Versuchen der directen Darstellung des Eisens aus seinen Erzen in gewöhnlichen Handpuddlingsöfen und auch bei Yates' Verfahren ein ähnlicher Vorgang befolgt, indem vorerst ein roheisenartiges Metall erzeugt und dieses nach Beseitigung der eisenarmen Schlacke wie gewöhnlich verpuddelt ward. Allein bei dieser Manipulation, so scheint es wenigstens, zieht sich die Chargendauer so sehr in die Länge, wird der Brennstoffbedarf in einem solchen Grade erhöht und die Eisenproductionsmenge vermindert, dass die Aussichten auf einen ökonomisch günstigen Erfolg kaum Raum gewinnen, namentlich unter Verhältnissen, wo auch der nicht kokbare mineralische Brennstoff vergleichungsweise hoch im Preise steht, wie es derzeit in Innerösterreich der Fall ist, wo z. B. die Braunkohle in Leoben loco Grube 35 bis 70 kr. ö. W. pr. Zollcentner kostet. Aber jedenfalls bietet dieser Weg mehr Aussicht auf ein auch in ökonomischer Beziehung günstiges Resultat als der zuerst betrachtete, um so mehr, als nach diesem Vorgange auch etwas minder reiche Erze von 40—50 p. c., wie sie in Oesterreich am öftersten getroffen werden, zur Verwendung gelangen können.

Siemens stehen auf seinen Stahlwerken zu Landore bei Swansea nicht allein billigere und bessere Steinkohlen, sondern zugleich die vorzüglichen reichen u. reinen Magnet- und Brauneisensteine zu Gebote, welche aus Algier und Spanien mit einer relativ sehr kleinen Fracht zur See beschafft werden. S., im Besitze ausgezeichneter metallurgischer Kenntnisse, der Erfinder der Regenerativ-Gasöfen, schon seit mehreren Jahren mit der Lösung dieser Frage beschäftigt, ist daher vor allen in der Lage, dieselbe mit ökonomisch günstigem Erfolge zu lösen, wenn dies überhaupt möglich ist.

Wie aus diesen Erörterungen erhellt, hängt die Möglichkeit des Gelingens der directen Darstellung des Eisens auf dem in Frage gestellten Wege vornehmlich von den Verhältnissen der Reduction des verschlackten Eisens und der sofortigen Carbornisirung desselben in dieser höheren Temperatur und bei dieser Art der beständigen Vermengung mit dem festen Kohlenstoffe ab. Darüber müssen Erfahrungen erst gemacht und bekannt werden, indem die bisherige Praxis, sowie die Theorie nicht genügendes Anhalten bieten, um diesbezügliche Berechnungen für die Klarstellung der ökonomischen Seite durchführen zu können.

Schliesslich soll nur noch bemerkt werden, dass bei Verhältnissen, wie sie in Oesterreich vorwalten, wo eine billige Roheisenproduction mit mineralischen Brenn-

stoffen noch ein ungelöstes Problem ist, die ökonomische Seite der directen Darstellung des Eisens sich relativ günstiger zeigen muss, als unter Verhältnissen, wo die Roheisenproduction fast beliebig gesteigert und dabei zugleich billiger durchgeführt werden kann. (Oesterr. Zeitschr. **21.** 49.)

Technische Notizen.

Englische Patente. O. C. SETCHELL, *Zündmaterial.* — J. YOUNG, *Reinigung von Kohlenwasserstoffen.* Natürlich vorkommende Kohlenwasserstoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur fest oder halbfest sind, wie Bitumene, Ozokerit etc. werden durch Hitze flüssig gemacht und in die geschmolzene Masse leitet man, unter stetem Umrühren, gasförmige Salzsäure ein. Zweck des Verfahrens ist natürlich die Fortschaffung der verschiedenen Unreinigkeiten. — H. B. BARLOW (für C. E. ROUSSEAU jun. und F. COCHARD, Paris), *Präservirung von Thier- u. Pflanzenstoffen.* — T. ROWAN, *Blei- und Zinkweiss.* Das Specielle des Verfahrens ist das Behandeln von einem löslichen Blei- oder Zinksalze in Wasser mit einer kohlensauren alkalischen Erde unter Wärme und Druck, wodurch doppelte Zersetzung hervorgerufen und Blei- oder bezüglich Zinkcarbonat niedergeschlagen wird. Salpetersaures Bleioxyd auf diese Weise mit Kreide unter einem Drucke von 30—40 Pfd. auf den Quadratzoll behandelt, giebt beinahe augenblicklich einen amorphen feinpulverigen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd. Das Blei- oder Zinksalz muss in geringem Ueberschusse zum Carbonate genommen werden. So sollen auf 100 Pfd. Kreide oder 197 Pfd. kohlensauren Baryt zum mindesten 207 Pfd. Blei oder 65 Pfd. Zink in der Lösung des bezüglichen Salzes enthalten sein. Die metallischen Salze erhält man durch directes Behandeln der resp. Erze mit Salpetersäure und Neutralisiren der freien Säure in so gewonnener Lösung mittels Blei- oder Zinkoxyd. — F. HILLÉ, *Behandlung von Cloakenstoffen.* — H. HIGHTON, *Galvanische Batterien.* Enthält mehrere Vorschläge zur Verbesserung der Bunsen'schen Zelle. Einer ist, die Salpetersäure mit Manganhyperoxyd oder sonst einem Oxydationsmittel zu bedecken; ein anderer ist, das negative Element in ein Gemenge von Kohle und Bleihyperoxyd oder einem unlöslichen Salze des letzteren, einzubetten; ein dritter beschreibt die Anwendung von Lösungen von Ammoniaksalzen als erregende Flüssigkeiten für beide Elemente mit gleichzeitiger Benutzung sauren weinsteinsauren Kalis in der Zelle des negativen Elementes, um das Freiwerden von Ammoniak zu verhindern; schliesslich wird die Combination von schwefelsaurem Natron mit dem Zink und von Kupfervitriol mit der Kohle als vortheilhaft angegeben. — W. E. GEDGE (für J. C. RAIMBAULT), *Polir-Composition.* — J. HARGREAVES u. T. ROBINSON, *Darstellung von Chlor und Salzsäure.* Kochsalz oder Chlorkalium wird innig gemengt mit Chromoxyd, zuweilen auch mit Manganoxyd oder einem Salze desselben, und in Ziegel geformt. Die getrockneten Ziegel werden in von aussen erhitzten Kammern unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff, wenn man Chlor gewinnen will, oder Luft gemengt mit Wasserdampf, wenn Salzsäure erhalten werden soll, auf etwa Rothgluthtemperatur gebracht. Die eintretende Luft muss natürlich vorher erhitzt werden, um die Temperatur der lückenhaft auf einander gehäuften Ziegel nicht wesentlich herabzudrücken. Die Mengungsverhältnisse der Chloralkalien mit dem Chromoxyde variiren je nach den Resultaten, die man wünscht; die Patentbesitzer finden 2 bis 3 Oxyd auf 1 Chlorid als sehr vortheilhaft. Statt die Ziegel direct zu erhitzen, mag man auch bis auf Rothgluth erhitzte Luft durch dieselben führen, um sie zu oxydiren. In diesem Falle müssen die Kammern mit schlechten Wärmeleitern, etwa Magnesiaziegeln, umgeben sein. — Dieselben, *Fabrication von Alkalien.* Die Chromate der Alkalien, insbesondere jene, die bei der vorstehend beschriebenen Chlorbereitung als Rückstände gewonnen, werden durch Wasserstoff oder durch Kohlenoxyd (oder Kohlenwasserstoffgas) reducirt. Im ersteren Falle erhält man die Hydrate der Alkalien, im letzteren die Carbonate derselben. Einer zweiten Modification zu Folge reducirt man die Chromate durch Erhitzen mit innig beigemengter Kohle und Abkühlenlassen der Masse in verschlossenen Gefässen, um die Rückverwandlung in Chromate zu verhüten. — J. ANDERSON, *Reduction verschiedener Oxyde.* — W. R. LAKE (für J. H. SEIBERT), *Verpackung von Aetzalkalien.* (Ber. Chem. Ges. **5.** 1063.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 12. **Chemisches Central-Blatt.** 19. März 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $1^{1}/_{3}$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Osc. Emil Meyer, Ueber die *innere Reibung der Gase*. 5. Abhandlung. (Pogg. Ann. **148**. 203.)

A. M. Mayer, Ueber eine Methode, die *Schwingungsphasen in der einen tönenden Körper umgebenden Luft wahrzunehmen* und dadurch direct in der schwingenden Luft die Länge ihrer Wellen zu messen und die Form ihrer Wellenoberfläche zu erforschen. (Pogg. Ann. **148**. 278.)

H. Morton, Ueber die *Fluorescenz* einiger festen Kohlenwasserstoffverbindungen im Steinkohlentheer und Petroleum-Rückständen. (Pogg. Ann. **148**. 292.)

A. Boué, *Kritische Bemerkungen über Wolfert's erneuerte Theorie der Nordlichter durch Reflexions- und Brechungsphänomene der Sonnenstrahlen*. (Wien. Anz. 1873. 21.)

Domalip, Zur *mechanischen Theorie der Elektrolyse*. In seiner Abhandlung über denselben Gegenstand gelangt Bosscha zu dem Schlusse, dass nur die Ohm'sche, nicht aber die Poggendorff'sche Compensationsmethode geeignet sei, die aus den chemischen Actionen einer Kette berechnete elektromotorische Kraft experimentell zu prüfen, weil eben bei dieser Berechnung die Existenz eines Stromes vorausgesetzt wird, was in der compensirten Kette nicht der Fall ist. Aus der Verschiedenheit der nach beiden Methoden sich ergebenden Resultate glaubt er sogar folgern zu dürfen, dass die Spannung der Pole eines hydroelektrischen Elementes, wenn die Kette offen ist, von anderen Bedingungen abhängt, als die elektromotorische Kraft, welche man erhält, wenn den Rheometer ein Strom durchläuft. Vf. ist dagegen der Ansicht, dass diese Verschiedenheit der nach beiden Methoden erhaltenen Werthe zu einem solchen Schlusse nicht berechtige, sondern vielmehr eine andere ganz unzweifelhafte Aufklärung in neueren Versuchen gefunden habe, nach welchen auch die constanten Ketten mit Polarisation behaftet sind, und diese somit eine unvermeidliche Fehlerquelle bei der Ohm'schen Methode bildet. Vf. findet es sofort auch einleuchtend, dass eben deshalb gerade die Ohm'sche Methode weniger als die Poggendorff'sche zur Prüfung theoretisch bestimmter Werthe der elektromotorischen Kraft sich eignen könne, weil vermöge der Polarisation chemische Processee (z. B. Oxydationen des Wasserstoffes) unvollzogen bleiben, welche bei der theoretischen Bestimmung der elektromotorischen Kraft als vollzogen mit ihren äquivalenten Wärmemengen in Rechnung gestellt werden, während die Compensationsmethode den Grenzwerth der elektromotorischen Kraft liefert, der beim Nullwerden der Polarisation, die eben eine Function der Stromstärke ist, an der stromlosen (compensirten) Kette ermittelt wird. Für die Richtigkeit des Gesagten sprechen die Resultate einiger Versuche, welche Vf. ausgeführt hat und von welchen hier beispielsweise die an der Pincus'schen Chlorsilberkette im Vergleiche mit einer Daniell'schen vorgenommenen Messungen erwähnt sein mögen. Diese Kette wurde zunächst aus demselben Gesichtspunkte untersucht, welche der Bosscha'schen Bestimmung der elektromotorischen

Kraft der Daniell'schen Kette zu Grunde lag, um nämlich den nach der mechanischen Theorie der Elektrolyse gefundenen Werth experimentell zu prüfen. Das Pincus'sche Element gestattet nämlich sehr einfach eine eben solche Vergleichung, die Vf. denn auch durchgeführt hat und wobei er mit Anwendung der Compensationsmethode eine sehr befriedigende Uebereinstimmung fand (ber. 10,89, beob. 10,92), während die Ohm'sche Methode ein sehr abweichendes Resultat (8,68) herausstellte. Auch der von Bosscha für die Daniell'sche Kette nach der Ohm'schen Methode gefundene Werth (11,37) stimmt weniger genau mit dem theoretischen (11,81), als der nach der Poggendorff'schen Methode ermittelte (12,04), und dass diese Abweichung nicht so gross ist, wie die bei der Untersuchung der Pincus'schen Kette beobachtete und soeben angeführte, findet im Folgenden eine einfache Erklärung. Vf. zeigt nämlich weiter, dass dieser offenbar von der Polarisation herrührende Einfluss desto mehr hervortritt, je weniger einerseits die untersuchten Ketten constant sind und je mehr andererseits die bei den Messungen der elektromotorischen Kräfte benutzten Methoden selbst nach Maassgabe der dabei in Anwendung kommenden Stromintensitäten der Polarisation unterworfen sind, was also bei der Ohm'schen Methode mehr als bei der Fechner'schen und bei dieser mehr als bei der Poggendorff'schen der Fall ist. Der Vf. wählte zu diesen Versuchen die in neuerer Zeit viel besprochenen und schon deshalb zu einer näheren Untersuchung anregenden Ketten von Leclanché und Thomsen, und gelangt zu unzweifelhaften Belegen für seine bereits ausgesprochenen Behauptungen und insbesondere für die Ansicht, dass gerade zur experimentellen Prüfung der aus den thermischen Aequivalenten der chemischen Actionen einer Kette berechneten elektromotorischen Kräfte die (von Bosscha ausgeschlossene) Poggendorff'sche Methode besser als jede andere geeignet sei. — Die oben angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Jakobi'sche Stromeinheit und die Siemens'sche Widerstandseinheit. (Wien. Anz. 1873. 19.)

A. M. Maeyer, Ueber ein *akustisches Pyrometer*. (Poggend. Ann. **148**. 287.)

P. Harting, Das *Physometer*, ein neues Instrument zur Bestimmung veränderlicher Volumina von Luft und anderen Körpern. (Schluss.) (Pogg. Ann. **148**. 244.)

L. Schwendler, Ueber *Differential-Galvanometer*. (Pogg. Ann. **148**. 270.)

4. Organische Chemie.

V. Meyer und **C. Wurster**, Ueber die *Nitroverbindungen der Fettreihe* (Fortsetzung). Durch Einwirkung von Brom auf Natriumnitroäthan oder eine kalische Lösung von Nitroäthan entsteht nach einer früheren Mittheilung von Meyer und Rilliet (C.-Bl. 1873. 145) ein bromhaltiges Nitroproduct, über dessen Zusammensetzung damals noch keine bestimmten Angaben gemacht werden konnten, weil die Genannten dasselbe nicht im Zustande genügender Reinheit zu erhalten vermochten. Das Rohproduct, ein nach Chlorpikrin riechendes, heftig zu Thränen reizendes Oel, ergab ein Destillat, dessen Fractionen zwei verschiedene Bromnitroverbindungen enthielten. — *Monobromnitroäthan* wird aus der bei 140 bis 160° siedenden Fraction durch Destillation abgeschieden; es bildet ein sehr schweres, äusserst stechend riechendes Oel, das bei 145—148° ohne Zersetzung siedet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2H_4Br(NO_2)$. Es enthält, wie das Nitroäthan selbst, H und die NO_2-Gruppe an demselben Kohlenstoffatome und besitzt demnach saure Eigenschaften; in starkem wässrigen Kali oder Ammoniak löst es sich unter Erhitzung auf, mit conc. Natronlauge giebt es sogleich eine krystallinische Verbindung, die aber in Wasser oder Alkohol so leicht löslich ist, dass sie nicht von Natronlauge befreit werden konnte. Mit alkoholischem Ammoniak erstarrt es zu einem Breie glänzender Krystallblättchen. Alle die so erzeugten Salze enthalten aber schon Brommetall beigemischt, was auf weitergehende Zersetzung deutet, dem zu Folge lässt sich das Monobromnitroäthan auch nicht durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren reinigen. Versetzt man die kalische Lösung desselben mit Schwefelsäure, so scheidet sich das Oel wieder ab (unter vorübergehender Grünfärbung der Flüssigkeit), allein demselben ist nun etwas von einem anderen Körper, vermuthlich Nitroalkohol, beigemengt; der Siedepunkt des abgeschiedenen und getrockneten Oeles ist weniger constant, und die letzten Antheile zersetzen sich bei der Destillation unter gelinder Verpuffung und Entwickelung von schwarzen russenden Dämpfen. — *Dibromnitroäthan*. Dieses konnte nicht durch Destillation gewonnen werden. Durch folgende Betrachtung aber gelangten die Vff. zu einem Wege der Reindarstellung. Drückt man die Constitution des Mono- und Dibromnitroäthans durch die Formeln $CH_3—CHBr(NO_2)$ und $CH_3—CBrBr(NO_2)$ aus, so sieht man, dass das Dibromnitroäthan, trotzdem es reicher an negativen Gruppen ist, vermuthlich keine sauren Eigenschaften besitzen wird, weil sich kein Wasserstoffatom an dem mit NO_2 verbundenen Kohlenstoffatome befindet. Diese Verschiedenheit wurde durch den Versuch bestätigt. Schüttelt man die höher siedenden Fractionen mit Kalilauge, so löst sich ein grosser Theil (Monobromverbindung) unter starker Erhitzung (die Lösung erstarrt bei grosser Concentration zu Krystallen), während ein schweres Oel ungelöst bleibt, das selbst von der concentrirtesten Kalilauge nicht verändert

wird. Dies ist chemisch reines Dibromnitroäthan. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, bildet es ein wasserhelles, sehr bewegliches, mit Wasser nicht mischbares schweres Oel von dem nämlichen stechenden Geruche, wie die Monobromverbindung, welches vom ersten bis letzten Tropfen bei 162—164° (unc.) siedet. (Ber. Chem. Ges. **6**. 94.)

Fr. Mohr, Ueber die *Destillation der Essigsäure*. Vf. hat in der 3. Aufl. seines Commentars zu der preussischen Pharmakopöe als die vortheilhafteste Darstellung der Essigs. die Destillation aus krystallisirtem essigsauren Natron mit 1 Atom Schwefelsäurehydrat, also annähernd auf 12 Thle. des Natronacetats 4—4½ Thle. Schwefelsäure empfohlen. Hiergegen hat Hager in seinem neuen Commentare zur Pharmacopoea Germanica bemerklich gemacht, dass die vollständige Abscheidung der Essigsäure aus 1 Atom Natronacetat bei der Temperatur des Kochpunktes der Essigsäure nur durch 2 Aeq. Schwefelsäure erreicht werden könne. Vf. veröffentlicht nun das Resultat eines neuen Versuches, aus dem sich die Richtigkeit seiner früheren Aufstellungen ergiebt. (N. Rep. Pharm. **22**. 28.)

L. A. Buchner theilt Versuche über denselben Gegenstand mit, welche er auf Mohr's Veranlassung ausgeführt hat und die zu einer vollkommenen Bestätigung der Mohr'schen Versuche geführt haben. (N. Rep. Pharm. **22**. 32.)

O. Wallach, Ueber die *Einwirkung von Cyankalium auf Chloral; eine neue Darstellungsweise der Dichloressigsäure*. Wenn 1 Mol. Chloralhydrat in alkoholischer Lösung auf 1 Mol. Cyankalium einwirkt, so entsteht Dichloressigäther und daneben Chloralcyanhydrat (Bischoff und Pinner, Hagemann). Jener Aether siedet im reinen Zustande zwischen 156 und 157° und ist, entgegen sonst gemachten Angaben, beständig; er giebt mit HCl kurze Zeit bis gegen 150° erhitzt, Chloräthyl und Dichloressigsäure. Alkoholisches Kali zersetzt ihn in der Kälte sofort, während die ganze Masse augenblicklich zu einem Krystallbreie von dichloressigsaurem Kalium erstarrt. Die Ausbeute an reinem Dichloressigäther aus Chloral ist eine so bedeutende, dass die angegebene einfache Methode als ergiebigste und bequemste Darstellungsweise für denselben gelten muss. Die Erklärung der Reaction ist nach dem Vf. folgende: denkt man sich das Cyankalium gleichzeitig auf wasserfreies Chloral und Wasser wirkend, so würde das Kalium des ersteren 1 Cl von dem Kohlenstoffatome wegnehmen und dabei zugleich das ƟN sich mit einem Wasserstoffatome aus dem Wasser zu ƟNH vereinigen, während das andere Wasserstoffatom das Chlor ersetzt und der Sauerstoff den entstandenen Dichloraldehyd zu Dichloressigsäure oxydirt, welche dann ihrerseits im Entstehungszustande mit dem vorhandenen Alkohol Aether zu bilden vermag:

$$\mathrm{ƟCl_3.ƟƟH + ƟNK + H_2Ɵ = ƟCl_2H.ƟƟ.ƟH + KCl + CNH}$$
$$\mathrm{ƟCl_2H.ƟƟƟH + Ɵ_2H_6Ɵ = H_2Ɵ + ƟCl_2H.ƟƟ.ƟƟ_2H_5.}$$

Diese Annahme, dass die Anwesenheit von Wasser bei der Reaction zwischen ƟNK und Chloral eine wesentliche Bedingung sei, wurde durch die Beobachtung zur Gewissheit, dass unter trocknem alkoholfreien Aether wasserfreies Chloral gar nicht auf ƟNK einwirkt, vielmehr wurde ersteres bei kurzem Stehen mit diesem in die unlösliche Modification umgewandelt. Ebenso bleibt die Reaction aus, wenn ganz trocknes Benzol als Verdünnungsmittel angewandt wird und selbst wenn man bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreies Chloral direct auf getrocknetes Cyankalium giesst. Verlief aber die Reaction wirklich, wie die gegebene Gleichung es ausdrückt, so musste Chloralhydrat auf ƟNK unter Blausäureabspaltung und Bildung freier Dichloressigsäure einwirken. Und in der That findet schon bei schwachem Erwärmen eine lebhafte Reaction zwischen beiden Körpern Statt. Um die dabei eintretende starke Braunfärbung zu vermeiden, hat Vf. den Versuch in der Weise angestellt, dass äquivalente Mengen von Cyankalium und Chloralhydrat gemengt und mit einer geringen, zur Lösung eben ausreichenden Menge Wasser versetzt wurden. Bei gelindem Erwärmen tritt dann eine heftige Reaction ein u. das massenhaft dabei entweichende, mit grosser violetter Flamme brennende Gas ist wasserfreie Blausäure. Nach beendeter Einwirkung wurde das überschüssig zugesetzte Wasser, so viel als thunlich, durch Verdunsten auf dem Wasserbade von der fast farblos gebliebenen Masse entfernt und nach dem Erkalten die entstandene Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen und rectificirt. Zunächst ging noch Wasser und etwas Chloralhydrat über, dann stieg das Thermometer schnell über 180° u. der von 190—200° aufgefangene Theil hatte alle Eigenschaften der freien Dichloressigsäure. Die rückständigen Krystalle waren ein Gemenge von Chlorkalium und dichloressigsaurem Kalium (wohl meist durch Verunreinigung des Cyankaliums mit freiem oder kohlens. Alkali entstanden), welche sich leicht durch Alkohol von einander trennen liessen. Um die Wirkung des Cyankaliums auf Chloralhydrat unter veränderten Bedingungen zu studiren, hat Vf. ausserdem schon vor Anstellung des letzterwähnten Versuches beide unter Benzol zusammen gebracht. Auch in diesem Falle ist die Reaction eine äusserst heftige, je nach den Bedingungen, die man wählt, erhält man aber andere Producte. Löst man Chloralhydrat in Benzol und giesst die Lösung auf Cyankalium, welches sich in einem geräumigen Kolben gleichfalls unter Benzol befindet, so erfolgt bei schneller Vermischung der Masse so heftige Reaction, dass ein Theil des Kolbeninhaltes hinaus ge-

schleudert wird. Mässigt man durch langsameres Hinzufügen die Einwirkung, so entwickelt sich gewöhnlich reichlich Blausäure und man erhält nach dem Abfiltriren des Benzols von der rückständigen schwarzen, schmierigen Masse fast nur Chloralcyanhydrat. Verfährt man aber in der Weise, dass man festes Chloralhydrat erst in kleineren, dann grösseren Portionen in grossen Zwischenräumen zu dem unter Benzol befindlichen ΘNK fügt, so entsteht wenig Chloralcyanhydrat, und das Benzol setzt nach dem Filtriren beim freiwilligen Verdunsten eine Menge kleiner, in Wasser völlig unlöslicher stickstoffhaltiger Krystalle ab, die unter dem Mikroskope als schön ausgebildete (rhombische?) Prismen erscheinen. Aus Chloroform oder Aether umkrystallisirt, schmelzen die Krystalle bei 123—124° unter Aufschäumen und Braunfärbung. Beim Destilliren tritt unter Verkohlung Zerfall ein, wobei Chloral und Chloralid (Schmelzp. 112—114°) als Spaltungsproducte deutlich nachgewiesen werden konnten. Dasselbe bewirkt conc. Schwefelsäure. Die Analyse führte zu der empirischen Formel $\Theta_7H_5Cl_8\Theta_2N$. Eine bestimmte rationelle Formel, deren sich mehrere mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit aus der empirisch gefundenen formen liessen, für diesen Körper schon aufzustellen, scheint bisher um so weniger gerechtfertigt zu sein, als man über die Constitution des Chloralids (also des einen Spaltungsproductes) noch völlig im Unklaren ist. Es sei hier beiläufig eingefügt, dass im *Chloralid* (Schmelzp. 114—115°, Siedep. 272—273°), dessen empirische Formel ja zu $\Theta_5H_2Cl_6\Theta_3$ angenommen wird, eine ΘH-Gruppe nicht mehr enthalten zu sein scheint; wenigstens wirkt PCl_5 in der Siedehitze gar nicht und in zugeschmolzenen Röhren erst bei Temperaturen auf dasselbe ein, bei welchen im PCl_5 schon das durch Dissociation entstandene Cl_2 als wirksam gedacht werden muss. (Ber. Chem. Ges. **6**. 114.)

Carl Hell, Ueber Versuche zur Darstellung der *Methyläthylessigsäure* u. *die Synthese eines Korksäureäthyläthers*. Vf. wollte die von Erlenmeyer u. ihm aufgestellte Vermuthung, dass die active Valeriansäure *Methyläthylessigsäure* sei (C.-Bl. 1872. 592), prüfen, indem er die Synthese derselben durch Einführung von Methyl für Halogen in Monobrombuttersäure versuchte. Letztere wurde aus Gährungsbuttersäure dargestellt und dann in den Aethyläther verwandelt, dessen Siedepunkt abweichend von anderen Angaben bei 171—172° (unc.) liegt (bei 748 Mmtr.). Eine Ueberführung dieses Aethers in Valeriansäureäther durch Behandlung mit Methyljodür und fein vertheiltem Silber führte indess zu einem negativen Resultate. — Vf. dehnte nun seine Versuche auf den *Jodbuttersäureäthyläther* aus, welchen er aus dem vorigen durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit fein gepulvertem Jodkalium gewann. Derselbe siedet bei 190—192° und stellt eine schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar. Auch mit ihm wurde das erwartete Resultat nicht erhalten. Bei der Behandlung des Aethers mit Methyljodür und Silber nämlich blieb das Methyljodür fast unverändert, dagegen war dem Aether alles Jod vollständig entzogen worden. — Hiernach bleibt nur noch die Einwirkung des Silbers auf Methyljodür und Chlorbuttersäure übrig, und Vf. behält sich vor, seine Versuche in dieser Richtung weiter zu führen. Dagegen konnte man aus den höher siedenden Antheilen der verschiedenen Reactionsproducte eine bei 233—235° siedende Portion erhalten, welche sich bei der Analyse als reiner *Korksäureäthyläther* erwies. Derselbe ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruche, leichter als Wasser (bei 15° ist sein spec. Gew. 0,991), mit demselben nicht mischbar, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Ein Versuch, denselben mit weingeistigem Kali zu verseifen, gelang nicht besonders. Es wurde zwar aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff ein krystallisirter Körper abgeschieden, welcher bei höherer Temperatur schmilzt; derselbe war aber von einem schmierigen Körper begleitet und wurde in so geringer Menge erhalten, dass die Reindarstellung und genaue Feststellung seiner Eigenschaften vor der Hand nicht möglich war. Vf. kann deshalb noch nicht entscheiden, ob die auf diese Weise synthetisch gebildete Korksäure mit der bei der Oxydation der Fette oder des Korkes durch Salpetersäure erhaltenen identisch oder nur isomer ist. Dies ist um so weniger möglich, als die bis jetzt vorhandenen Angaben über Korksäure und ihre Verbindungen sehr schwankend sind, und Arppe, der, wie es scheint, dieselbe am reinsten erhalten hatte, keine Mittheilungen über ihren Aethyläther gemacht hat. Vf. wird deshalb in Gemeinschaft mit Michler durch Oxydation von Palmfett mit Salpetersäure reine Korksäure und deren Aethyläther darstellen, um dessen Producte damit vergleichen zu können. (Ber. Chem. Ges. **6**. 28.)

C. Schorlemmer, Ueber die *Oenanthylsäure*. Vf. hat früher durch Oxydation des aus normalem Heptan dargestellten primären Heptylalkohols eine Heptylsäure dargestellt, von der er angab, dass sie identisch mit der Oenanthylsäure sei. Franchimont hat darauf aus primärem Hexylalkohol eine Heptylsäure synthetisch dargestellt und Schorlemmer's Angaben für ungenügend erklärt, um beide Säuren miteinander vergleichen zu können. Dagegen macht Sch. geltend, dass die von ihm ausgesprochene Ansicht das Resultat einer genauen Vergleichung gewesen sei. (Ber. Chem. Ges. **6**. 58.)

A. Emmerling, Ueber einige *Derivate des Acetons*. *Monobromaceton* erhält man, wenn man Aceton mit dem 2—3 fachen Vol. Schwefelkohlenstoff verdünnt u. etwas weniger

als die berechnete Menge Brom unter Abkühlung langsam zutröpfelt. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes und Acetons bleibt das Monobromderivat als dickflüssige dunkle Masse zurück. Da Vf., wie früher auch Henry (C.-Bl. 1873. 34) das Ziel verfolgte, den Acetonalkohol, resp. Brenztraubenalkohol darzustellen, so wurde eine weitere Reinigung des Rohproductes nicht vorgenommen. Um es in das Monoxyderivat umzuwandeln, wurde es unter Wasser mit überschüssigem gefällten Silberoxyde in Berührung gebracht. Eine Reaction trat sofort ein, wie man an der von selbst eintretenden Erwärmung der Mischung wahrnehmen konnte. Nach 2—3tägigem Stehenlassen im Dunkeln wurde der flüssige Theil abfiltrirt. Er enthielt einen leichtflüssigen Körper und das Silbersalz einer organischen Säure. Das Silber wurde durch vorsichtiges Fällen mit Salzsäure entfernt und das Filtrat destillirt. Es wurde als Destillat eine sauer reagirende wässrige Flüssigkeit von eigenthümlich alkoholartigem Geruche erhalten. Es wurde theilweise über Bleioxyd, theilweise nach Neutralisation mit Baryt einer abermaligen Destillation unterworfen. In beiden Fällen ging mit den Wasserdämpfen eine flüchtige Verbindung über, die nunmehr neutral reagirte, während das Blei und Barytsalz der organischen Säure im Rückstande blieben. Die Trennung der alkoholartigen Verbindung gelang bisher noch nicht; wie es scheint, scheitert sie daran, dass wasserentziehende Mittel dieselbe zersetzen. Es war daher auch noch nicht möglich, deren Formel und physikalische Eigenschaften festzustellen. Indessen wird es durch die Bedingungen der Reaction und den Umstand, dass die fragliche Substanz in bedeutender Menge als Hauptproduct der Einwirkung erscheint, wahrscheinlich, dass dieselbe nichts Anderes ist, als der gesuchte Acetonalkohol. Die Substanz ertheilt dem Wasser einen angenehm süsslichen Geschmack; sie zeichnet sich durch ein bedeutendes Reductionsvermögen aus, eine Eigenschaft, durch welche sie leicht von anderen Substanzen unterschieden werden kann u. auf die sich wahrscheinlich auch eine Methode ihrer quantitativen Bestimmung wird gründen lassen. Alkalische Kupferoxydlösung wurde unter günstigen Bedingungen schon in der Kälte, sofort bei gelindem Erwärmen zu schön rothem Kupferoxydul reducirt. — Aus dem bei der Destillation zurückbleibenden Bleisalze vermochte Vf. eine Säure von der Formel $C_{12}\Theta_8H_{16} + H_2\Theta$ abzuscheiden, welche wahrscheinlich durch Condensation aus dem Aldehyd der Brenztraubensäure $4(C_3\Theta_2H_4) = C_{12}\Theta_8H_{16}$ entsteht. (Ber. Chem. Ges **6**. 22.)

O. Lange, *Ueberführung des Glycerins in Aceton.* Carius erhielt bei der Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin neben anderen Producten auch *Dichlordibromaceton* (C.-Bl. 1870. 338). Auf seine Veranlassung hat Vf. diese letztere Verbindung in Aceton übergeführt. Krystallisirtes Dichlordibromaceton wurde unter Wasser der Einwirkung von granulirtem Zink ausgesetzt. Durch etwas Schwefelsäure und zeitweises Erwärmen wurde die Reaction eingeleitet und begünstigt. Eine höhere Temperatur als 40° hemmt die Reaction, da das alsdann schmelzende Dichlordibromaceton das Zink umhüllt und weiterer Einwirkung entzieht. Die Reaction verlief langsam unter Bildung von Bromwasserstoff und nahm mehrere Wochen in Anspruch. Aus der alsdann vom Zinke abgegossenen Flüssigkeit wurde durch Destillation und nachfolgende Entwässerung mittels Chlorcalcium eine brennbare Flüssigkeit von ungefähr dem Siedepunkte des Acetons (58°) erhalten; jedoch enthielt sie noch einen bromhaltigen Körper, wahrscheinlich Isopropylbromür (Sdp. 60—63), entstanden aus einer secundären Einwirkung des Reductionsmittels nach der Gleichung: $C_3H_2Cl_2Br_2\Theta + H_{10} - C_3H_7Br + BrH + 2\,ClH + H_2\Theta$. Aceton und Isopropylbromür haben so naheliegende Siedepunkte, dass sie durch fractionirte Destillation nicht zu trennen sind. Leicht gelang die Abscheidung des Acetons durch Darstellung seiner Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron. — Auch durch Jodwasserstoff gelang die Reduction des Dichlordibromacetons zu Aceton. (Ber. Chem. Ges. **6**. 98.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Alb. Fitz, Bemerkungen über die *Quellen der Wärme, die bei der alkoholischen Gährung* frei wird. Die Wärme, die bei der alkoholischen Gährung frei wird, stammt aus Quellen verschiedener Art. Die Hauptmenge der frei werdenden Wärme rührt her von der Differenz der chemischen Spannkräfte, einerseits des Zuckers, andererseits der Körper, in die der Zucker zerfällt. Ein anderer Theil rührt her von der Wärmemenge, die frei wird durch die Mischung des entstehenden Alkohols mit Wasser, und zwar ist dieser Theil nicht unbeträchtlich. Wie gross ferner die Wärmeänderungen sind, die durch die Vermehrung des Gährungspilzes verursacht sein können, wobei vermuthlich Wärme absorbirt wird, dafür haben wir keinen Anhaltspunkt. Sodann ist zu berücksichtigen, dass ein Theil der frei werdenden Wärme in äussere Arbeit umgesetzt wird, indem die entweichende Kohlensäure den Luftdruck überwindet. Bei der Vergährung einer 18 procentigen Zuckerlösung beträgt die Temperaturerhöhung (mit Berücksichtigung einer Correction für die durch Leitung und Strahlung abgehende Wärme) etwa 21° C. Die Temperaturerhöhung, die durch die Mischung von Alkohol mit Wasser verursacht wird, beträgt für eine Alkoholmischung,

die einer 18 procentigen Zuckerlösung entspricht, etwa 5°C., also nahezu den vierten Theil der Gesammttemperaturerhöhung. (Ber. Chem. Ges. **6**. 57.)

Alb. Fitz, Ueber *alkoholische Gährung durch Mucor Mucedo*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 48.)

F. A. Flückiger, Die *Koloquinte als Nährpflanze*. (N. Rep. Pharm. **22**. 46.)

H. Ludwig, Notizen über die *Igasursäure*. Auf des Vf's. Veranlassung hat **Heinr. Höhn** Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt Es wurden Fabae St. Ignatii behufs Abscheidung der Alkaloide mit Weingeist ausgezogen, der Alkohol verdunstet, das weingeistige Extract mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Aus dem Filtrate wurden die Alkaloide abgeschieden. Der Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das farblose Filtrat eingedunstet. Es hinterblieb eine gelblichbraune amorphe Masse, welche, mit wenig Wasser aufgenommen, weder bei längerem Stehen, noch bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure, von krystallinischer Beschaffenheit erhalten werden konnte. Sie reagirte stark sauer und besass einen sauren, etwas adstringirenden Geschmack. Eisenoxydulsalz wurde nicht verändert durch dieselbe; Eisenoxydsalz gab eine dunkelgrüne Färbung. Mit etwas Ammoniak versetzte Silberlösung wurde rasch reducirt. Bleizucker gab einen gelben, nicht krystallinischen Niederschlag. Ein Theil der Säure wurde mit Kalkwasser schwach übersättigt. Es entstand Anfangs ein gelbbrauner Niederschlag, der sich jedoch in mehr Wasser wieder löste. Beim Verdampfen der Lösung hinterblieb ein bräunlichgrünes Kalksalz, welches, wie die Säure selbst, ebenfalls nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Durch Aetznatron wurde dasselbe intensiv gelbbraun gefärbt. Mit Eisenchlorid gab es eine grüne Färbung, die durch Zusatz von kohlens. Natron in Violetbraun umgewandelt wurde. Alle diese angeführten Eigenschaften und Reactionen der fraglichen Säure deuten darauf hin, dass sie zu der eisengrünenden Gerbsäure gehört. Doch wurde beim Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure kein Zucker erhalten und durch Sublimation des Kalksalzes mit wenig Borsäure (um den überschüssigen Kalk zu binden) im Glasröhrchen entstand zwar ein krystallinisches, sauer reagirendes Sublimat, dasselbe zeigte aber weder mit Eisenchlorid, noch mit Alkalien die für Pyrogallussäure charakteristischen Reactionen. (Arch. Pharm. [3] **2**. 137.)

E. Scheffer, Ueber eine neue, praktische und leichte Methode zur Darstellung des *Pepsins;* über die Eigenthümlichkeiten und verdauenden Eigenschaften desselben. Ausführliche Abhandlung nach des Vf's. in Philadelphia erschienenen Originalschrift. (N. Rep. Pharm. **22**. 93; bereits auszugsweise C.-Bl. 1873. 45.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Brigel, Chemische Untersuchung der *Schwefelquellen von Lostorf* im Solothurn'schen Jura. Seit langer Zeit schon wurde eine in der Nähe des Bades Lostorf an der tiefsten Stelle des Thales hervortretende Quelle mit schwefelhaltigen Eigenschaften beobachtet, deren Wasser von demjenigen, welches dort zu Bädern und zum Trinken gebraucht wird, sehr verschieden sein musste. Im. J. 1831 wurde von Aschbach das Wasser einer Analyse unterworfen, welche feststellte, dass dasselbe unzweifelhaft ein starkes Schwefelwasser ist. Vf. hat eine abermalige Untersuchung der beiden Quellen A und B ausgeführt und folgende Resultate erhalten. 1 Liter der Quelle A enthielt 1,833 Grm. Chlor, 0,308 Schwefelsäure, 0,192 Schwefelwasserstoff (davon 0,0867 durch Luft auszutreiben), 0,0444 unterschweflige Säure, 0,3922 Kohlensäure, 0,0227 Kieselsäure, 0,006 Eisenoxyd, 0,013 Thonerde mit Spur von Phosphorsäure, 0,1918 Kalk, 0,0975 Magnesia, 0,688 Kali (= 0,571 Kalium), 1,5939 Natron (= 1,1820 Natrium). — In der Quelle B, welche weit schwächer ist, wurden nur 3 Körper quantitativ bestimmt: 1,427 Grm. Chlor, 0,3624 Kohlensäure und 0,1585 Schwefelwasserstoff. (N. Rep. Pharm. **22**. 75.)

E. Reichardt, Ueber eine *jodhaltende Quelle aus Java*. Das vom Vf. analysirte Wasser soll von der Quelle Genock Watoe stammen. Es war klar, farblos, von salzigem, schwach alkalischem Geschmacke, und enthielt einige wenige trübende, leicht verbrennliche Theile. Letztere betrugen einer Bestimmung zu Folge 0,0029 p. c. Das Wasser reagirte schwach alkalisch, nach dem Trocknen trat die Reaction, gleich den doppelt kohlens. Alkalien, etwas stärker hervor. Kleister oder Stärke wurde von dem Wasser einiger Flaschen blau gefärbt, bei den meisten jedoch nicht, jedenfalls trat die Reaction sofort und äusserst stark ein, sobald salpetrige Säure zugefügt wurde, so dass dadurch das Jod in erheblicher Menge nachgewiesen wurde. (Das Freiwerden von Jod in längere Zeit aufbewahrtem Wasser beobachtete schon Wittstein bei der Adelheidsquelle von Heilbrunn und schrieb es der Einwirkung der Kohlensäure oder leichten Zersetzbarkeit von vorhandenem Jodammonium zu.) Das spec. Gew. des Wassers betrug bei 11° C. 1,0198. Die Analyse ergab in 1000 C.-C. Wasser:

Kalium	0,0162 Grm.	Kalk	0,0288 Grm.	Salpetersäure	0,0035 Grm.
Natrium	0,9804 „	Schwefels.	0,0022 „	Chlor	1,4640 „
Ammoniak	0,0087 „	Kieselsäure	0,0035 „	Jod	0,0119 „
Magnesium	0,0084 „	Kohlens.	0,1664 „	Organ. Subst.	0,0029 „

Zusammen 2,6969 Grm. feste Substanz.

(Arch. Pharm. [3] **2.** 180.)

E. Reichardt, *Chemische Untersuchung einiger Eisenwasser.* I. Lobenstein bei Ebersdorf. II. Liebenstein im Thüringer Walde. III. Steben bei Hof. 100 Grm. dieser Wasser enthalten:

	I.		II.		III.
Bestandtheile	Neue Stahlquelle	Agnesquelle	Neue Quelle 1870	Alte Quelle 1858	
Chlor	0,01147	0,001879	0,17889	0,1531	0,00047
Schwefelsäure	0,00933	0,008354	0,13439	0,1365	0,00348
Lösliche Kieselsäure	0,01259	0,000608	0,02849	0,0275	0,06441
Kalium	0,01040	0,002340	—	—	—
Natrium	0,01497	0,004243	—	—	—
Phosphorsäure	—	—	0,00045	?	0,00062
Arsensäure	—	—	0,00044	?	—
Kalk	0,03160	0,006482	0,30431	0,2427	0,18615
Talkerde	0,00888	0,004135	0,13652	0,1265	0,04603
Eisenoxyd	0,02849	0,020740	0,04062	0,0388	0,03349
Manganoxydoxydul	0,00662	0,003740	0,00455	0,0050	0,00962
Thonerde	0,00397	0,001216	Spuren	0,0008	0,00386
Organ. Substanz (gelöste)	0,15800	—	—	—	—
Salpetersäure	—	—	—	—	—
Kohlensäure	0,16861	0,08825	2,58650	3,0732	2,75060
Kali	—	—	0,00472	0,0028	0,00302
Natron	—	—	0,15815	0,1361	0,03080
Lithion	—	—	0,00078	0,0015	0,00006
Temperatur	11,25°	11,87°C	—	—	—
Spec. Gew. bei 20°C.	1,00033	1,0002	—	—	—

(Arch. Pharm. [3] **2.** 124.)

7. Analytische Chemie.

Jul. Löwe, Zur *Elementar-Analyse.* (Ztschr. anal. Chem. **11.** 403.)

C. Schumann, Zur *Bestimmung der Phosphorsäure;* Prüfung vorhandener Gewichts- und maassanalytischer Methoden. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 382.)

G. Spezia, *Bestimmung des Jods* bei Gegenwart von Chlor durch *salpetersaures Thalliumoxydul.* Vf. hat auf Hübner's Veranlassung in den Nachrichten der königl. Ges. der Wiss. zu Göttingen 1872 folgende Mittheilung veröffentlicht: Die Trennung des Jods von Chlor durch Thalliumlösung gründet sich darauf, dass das Thalliumjodür in kaltem Wasser und Salpeterlösung fast ganz unlöslich, das Thalliumchlorür aber in viel Wasser und Salpeterlösung löslich ist. Die Ausführung der Bestimmung ist folgende: Jod und Chlor sind zunächst an Alkalimetall zu binden. Man stellt dann eine neutrale verdünnte, kalte Lösung her und versetzt diese mit einer gesättigten neutralen, salpeters. Thalliumoxydullösung, ($N\Theta_3Tl$), unter starkem Umrühren, bis eben nur ein vorübergehend auftretender Niederschlag bei wiederholter Prüfung nicht wie der erste bleibende Niederschlag gelb, sondern weiss erscheint. Diese Erscheinung ist sehr leicht zu beobachten. Es ist anzurathen, die Thalliumlösung aus einer Bürette ausfliessen zu lassen, um sie tropfenweise zugiessen zu können. Sollte der weisse Chlorthalliumniederschlag nicht beim Umrühren sogleich verschwinden, so ist er durch einen kleinen Wasserzusatz leicht zu beseitigen. Eine sehr grosse Menge Wasser darf man nicht zugeben, da sonst etwas Jodthallium gelöst wird. Doch kann man sich innerhalb ziemlich weiter Grenzen bewegen. Man lässt dann die Flüssigkeit mit dem Niederschlage 8—12 Stunden an einem kalten Orte stehen, giesst sie klar durch ein gewogenes Filter ab, wäscht dasselbe aus, um später nicht zu viel Wasser durch den Niederschlag gehen zu lassen, und spritzt darauf den gelben Niederschlag mit Wasser auf das Filter, worauf man ihn mit wenig Wasser 3—4 Mal auswäscht und dann bei

100° trocknet. Das Jod wird aus der gefundenen Menge Thalliumjodür berechnet. Im Filtrate wird das Chlor mit Silberlösung, als Chlorsilber, bestimmt. — Um das Thallium wieder zu gewinnen, erscheint es am einfachsten, das geschmolzene Chlor-, Brom- oder Jodthallium mit Salzsäure zu übergiessen und dann durch ein Stück Zink das Thallium abzuscheiden. (Ztschr. anal. Chem. 11. 397.)

Frerichs *Bestimmung des Jods* bei Gegenwart von Brom durch *salpetersaures Thalliumoxydul.* Es ist dem Vf. gelungen, genau nach dem Verfahren von Spezia (siehe die vor. Mittheil.) auch das Jod vom Brom zu trennen. Käufliches Jodkalium und Bromnatrium wurden, um fremde Bestandtheile zu entfernen, zweimal umkrystallisirt, dann in verschiedenem Verhältnisse miteinander gemischt und nach dem vorher beschriebenen Verfahren analysirt. Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlen. — *Bestimmung des Jods* bei Gegenwart von Brom durch salpetersaures Bleioxyd. Auch das salpeters. Bleioxyd lässt sich benutzen zur Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Brom, aber nur unter Berücksichtigung folgender Umstände, die das Verfahren nicht sehr empfehlen. Abgewogene Mengen von trocknem Bromnatrium und Jodkalium wurden in wenig (15—20 C.-C.) Wasser gelöst und unter stetem Rühren erst eine gesättigte und dann eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd in ganz kleinen Mengen zugefügt. Anfangs entsteht ein gelber Niederschlag, der sich bald zu Boden setzt. Bei weiterem Zusatze des Bleisalzes tritt ein Zeitpunkt ein, in dem der entstehende Niederschlag eine weisse Farbe annimmt, ein Beweis dafür, dass alles Jod gefällt ist. Bei weiterem Zusatze würde nur Bromblei entstehen. Da dieses aber der Bestimmung hinderlich ist, so wird ein überflüssiger Zusatz des Bleisalzes vermieden. Der Nachtheil, welcher aus der Gegenwart einer grösseren Menge von Bromblei entspringt, besteht darin, dass man zur Lösung desselben eine grosse Menge Wasser gebraucht, wodurch zugleich eine geringe Menge Jodblei gelöst wird. Ueberhaupt hat man sich zu hüten, bei diesem Verfahren viel Wasser zu verwenden. Die Grenzen, in denen man sich zu bewegen hat, sind viel enger gezogen, als bei der Bestimmung durch salpetersaures Thalliumoxydul. Man lässt bei diesen Bestimmungen den Niederschlag 12—18 Std. in der ganz kalten Flüssigkeit liegen, bringt ihn dann auf ein gewogenes Filter und trocknet ihn bei 110°. — Jod und Chlor können durch salpeters. Bleioxyd nicht getrennt werden, da das Jodblei in Wasser, bei Gegenwart von Chlorblei und Salpeter, zu löslich erschien. Mehrere Bestimmungen ergaben einen Verlust an Jod von 2½—3 p. c. Bei Zusatz von Alkohol wurde dagegen viel Chlorblei mit dem Jodblei gefällt. (Ztschr. anal. Chem. 11. 400.)

A. C. Oudemans, Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung eines im käuflichen *Chloroform* rorkommenden *Alkoholgehaltes.* Im Anschlusse an eine vor Kurzem (C.-Bl. 1873. 1) veröffentlichte Notiz theilt Vf. folgende Methode mit, die er wiederholt geprüft u. als sehr praktisch befunden hat. Man bringt in einen Glaskolben etwa 10—15 Grm. des Chloroforms (7—10 C.-C.), schüttet dazu einen Ueberschuss von trocknem reinen Cinchonin, lässt das Gefäss eine Stunde unter öfterem Umschütteln in einem Wasserbade von 17°C., filtrirt dann die Flüssigkeit in einen Kolben ab und bedeckt dabei den Trichter mit einer Glasplatte. Von dem Filtrate misst man mit einer sorgfältig kalibrirten Pipette 5 C.-C. ab, bringt den Inhalt in eine kleine tarirte Schale, verdampft auf einem Wasserbade zur Trockne und bestimmt durch Wägung den Rückstand. Dieser ist verschieden nach der grösseren oder kleineren Menge des dem Chloroform beigemischten Alkohols. Er beträgt nämlich bei einem

Alkoholgehalt von	Rückstand für 5 C.-C.	Alkoholgehalt von	Rückstand für 5 C.-C.
0 p. c. C_2H_6O	21 Mgrm.	6 p. c. C_2H_6O	260 Mgrm.
1 „ „	67 „	7 „ „	290 „
2 „ „	111 „	8 „ „	318 „
3 „ „	152 „	9 „ „	343 „
4 „ „	190 „	10 „ „	366 „
5 „ „	226 „		

Diese Zahlen sind durch directe Versuche bestimmt, dabei ist also die Contraction, welche bei Vermischung von Alkohol und Chloroform stattfindet, in Betracht gezogen. Folgende Tabelle giebt an, wie viel Cinchonin von einem bestimmten Gewichte der Mischung aus Chloroform und Alkohol gelöst wird. Die erste Rubrik enthält den Alkoholgehalt der Chloroformmischung in Gewichtsprocenten, die zweite Rubrik giebt die Gewichtsprocente Cinchon an, welches von der Mischung gelöst wird.

Alkoholgehalt von	Gelöst. Cinchonin	Alkoholgehalt von	Gelöst. Cinchonin
0 p. c. C_2H_6O	0,28	6 p. c. C_2H_6O	3,39
1 " "	0,90	7 " "	3,79
2 " "	1,46	8 " "	4,15
3 " "	1,99	9 " "	4,48
4 " "	2,49	10 " "	4,76
5 " "	2,96		

Das zu dem Versuche dienende Cinchonin bereitet man sich am besten durch Präcipitiren einer schwach weingeistigen Lösung eines reinen Cinchoninsalzes mit Ammoniak. So hat man ein sehr lockeres Haufwerk von mikroskopischen Krystallen, die sich verhältnissmässig schnell in der zu untersuchenden Flüssigkeit lösen. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 409.)

G. Dragendorff, Die *Verfälschung ätherischer Oele mit Terpentin etc. und ihre Erkennung durch Weingeist.* (N. Rep. Pharm. **22**. 1.)

E. Luck, Nachweis von *Schwefelkohlenstoff im ätherischen Senföle.* Man destillirt das zu untersuchende Oel in einem (im Originale näher beschriebenen) Apparate im Wasserbade kurze Zeit lang und fängt das Destillat in einem Proberöhrchen, in welchem sich eine kleine Menge Wasser befindet, auf. Enthält das Oel 4—6 p. c. Schwefelkohlenstoff, so sammeln sich, sobald das Wasser des Röhrchens zum Sieden gekommen ist, kleine Tröpfchen einer schweren Flüssigkeit in der Vorlage. Bei einem viel geringeren Gehalte dagegen kann es vorkommen, dass sich nur in dem Dampfleitungsrohre einige kleine Tropfen an der Wandung hängend finden. Im ersteren Falle hebt man den grössten Theil der kleinen Wassermenge mittels zusammengedrehten Filtrirpapieres vorsichtig ab, setzt zum Inhalte des Röhrchens $^1/_2$—1 C.-C. einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol, säuert nach kurzer Einwirkung schwach mit Essigsäure an und fügt einige Tropfen einer Lösung von schwefels. Kupfer zu. Bei Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff entsteht sogleich ein schön citronengelber Niederschlag von xanthogensaurem Kupferoxydul, der seine Farbe nicht ändert. Haben sich dagegen in dem als Vorlage dienenden Röhrchen keine sichtbaren Tröpfchen gesammelt, so spült man nach dem sofortigen Auseinandernehmen des Apparates das Dampfableitungsrohr sogleich mit weingeistiger Kalilösung aus und verfährt im Uebrigen wie vorher. Man wird, falls das Oel auch nur eine äusserst geringe Menge Schwefelkohlenstoff enthält, noch einen deutlichen gelben Niederschlag erhalten. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 411.)

Rissmüller, Ueber *Milchverfälschung.* Boussingault hat in einer Abhandlung gezeigt, wie leicht und sicher unter dem Mikroskope durch einfache Beachtung des Mengenverhältnisses, sowie der Form der Blutkügelchen, normale Milch von abgerahmter Milch, gebutterter Milch und Buttermilch unterschieden werden könne. Vf. hat zur Bestätigung dieser Angaben Folgendes gefunden: Normale Milch, unter das Mikroskop gebracht, ist fast völlig erfüllt von grossen, mittleren und kleinen runden Butterkügelchen. In der mit Wasser verdünnten Milch sind zwar die Butterkügelchen in demselben Grössenverhältnisse, wie in der normalen Milch vorhanden, allein je nach der Menge des zugesetzten Wassers doch mehr oder weniger auseinander gerückt. Enthält Milch keine grossen, sondern nur mittlere und kleine Blutkügelchen, so ist derselben schon ein Theil ihrer Butter durch mehrstündiges Stehen entzogen. Eine durch 24 stündiges Stehen entrahmte Milch zeigt unter dem Mikroskope noch vereinzelte kleine Butterkügelchen. Durch 4 stündiges Stehen unter günstigen Umständen — im Krocker'schen Entrahmer bei 18—20° C. — verliert die Milch 40 p. c. ihres Fettgehaltes, bei 24 stündigem Stehen unter denselben Verhältnissen sogar bis zu 88 p. c. (Nach Boussingault soll man im günstigsten Falle der Milch nur $^3/_4$ ihres Fettgehaltes durch Buttern entziehen können.) Der zuerst nach 4 Stunden abgeschiedene Rahm besteht hauptsächlich aus den grössten Butterkügelchen, ist aber arm an Fett; der durch längeres, etwa durch 24 stündiges Stehen erhaltene Rahm zeigt bis zur doppelten Menge Fett, enthält aber nicht blos die grossen, sondern auch die Hauptmenge der mittleren und kleinen Butterkügelchen. Zum Voranstehenden muss noch bemerkt werden, dass man bei der mikroskopischen Betrachtung am besten nur einen kleinen Tropfen Milch auf den Objectträger bringt und das Deckgläschen so auflegt, dass, ohne die Butterkügelchen zu alteriren, dieselben nur in einer einfachen Schicht (nicht übereinander liegend) dem Auge des Beobachters sich darbieten. Die von Rissmüller gewählte Vergrösserung war die 450fache. (Journ. für Landwirthsch. **20**. 361; Arch. Pharm. [3] **2**. 172.)

C. Kraus, Modification der *Fehling'schen Traubenzuckerbestimmung.* Vf. wendet eine Kupferlösung von beliebiger Stärke (nicht eingestellt) an, erhitzt von derselben einen geringen Ueberschuss mit der abgemessenen Zuckerlösung, lässt das Kupferoxydul in der Porcellanschale absetzen, decantirt durch ein Filter, wäscht aus, löst den Niederschlag auf dem Filter und den in der Schale hängen gebliebenen in Salpetersäure, versetzt mit Ammo-

niak und titrirt mit Cyankalium. 1 Grm. Traubenzucker entspricht 1,761 Grm. Zucker. (N. Rep. Pharm. **22**. 89.)

H. Brunner, Beiträge zur *Auffindung des Digitalins* und *Atropins*. Da das Digitalin als ein Glykosid sich mit Schwefelsäure in Zucker und Digitalretin spaltet, so kann man die Pettenkofer'sche Gallenreaction zu seiner Auffindung benutzen. In der That giebt die geringste Spur Digitalin, in Wasser gelöst, mit einer verdünnten wässrigen Auflösung von eingetrockneter Galle versetzt, nach dem Zufügen von conc. Schwefelsäure, bis sich die Flüssigkeit auf etwa 70° erwärmt, eine prächtig rothe Färbung. Ein C.-C. einer Aufkochung von 0,3 Grm. Fingerhutblättern in 180 Grm. Wasser gab diese Reaction noch ganz scharf. Zwei Schoppen bairisches Bier, der eine mit 0,05, der andere mit 0,03 Grm. Digitalin versetzt, gaben nach der Stas-Otto'schen Methode behandelt, die Schwefelsäure-Brom-Reaction nicht, während eine minimale Quantität des erhaltenen Rückstandes, mittels eines Glasstabes in Wasser aufgenommen, die Pettenkofer'sche Reaction ganz intensiv gab. — So weit es Vf. bis jetzt hat verfolgen können, gaben alle Glykoside diese Reaction in fast gleich scharfer Weise wie das Digitalin; er hat bis jetzt geprüft: Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Quercitrin, Aesculin und Glycyrrhizin. Bei dieser Gelegenheit erwähnt Vf., dass man die Reaction auf *Atropin* (Pfeiffer und Herbst) am besten erhalte, wenn man auf einige Krystalle Chromsäure in einer kleinen Porcellanschale etwas Atropin bringt und nun gelinde so lange erwärmt, bis die Chromsäure durch beginnende Reduction zum Chromtrioxyd grüne Farbe annimmt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 96.)

F. A. Flückiger, Zur *Nachweisung des Curarins*. In Berührung mit oxydirenden Substanzen verhält sich das Curarin bei Gegenwart von Schwefelsäure bekanntlich dem Strychnin ähnlich; die prachtvolle violette Färbung des letzteren verschwindet aber weit rascher. Um zu *Vorlesungsversuchen* die Reaction des Curarins hervorzurufen, genügt es, z. B. von einem Körnchen rothen oder gelben Kaliumchromates etwas wässrige Auflösung des käuflichen Curare aufsaugen zu lassen. Das abgetrocknete Chromat umgiebt sich in conc. Schwefelsäure mit einer blauvioletten Zone. Die Reinheit ihrer Farbe wird hierbei beeinträchtigt durch die Anwesenheit der braunen Stoffe, welche im Curare das Alkaloid begleiten. Vf. hat deshalb versucht, die Curare-Auflösung durch Bleizucker zu fällen, aus dem Filtrate das Blei zu beseitigen und die nun wenig mehr gefärbte, genügend concentrirte Flüssigkeit zu jener Reaction zu verwenden. Der Erfolg befriedigte aber nicht; die Reaction trat nicht oder nicht schön ein. Mittels Thierkohle lässt sich die Curare-Lösung noch vollständiger entfärben; aber das Filtrat zeigte die Reaction nicht recht; auch wenn man die Kohle mit Alkohol auskochte und diesen verdunsten liess, konnte man mit dem Rückstande nicht in erwünschter Weise die Reaction des Curarins hervorrufen. Dasselbe wird vermuthlich sogar bei diesen doch so wenig eingreifenden Reinigungsversuchen verändert. Zu ähnlichen Schlüssen ist auch Dragendorff (Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte, St. Petersburg 1872. 173) gelangt. — Versetzt man den filtrirten, am besten mit verdünntem Glycerin dargestellten und möglichst conc. Auszug des Curare mit gesättigter Dibromatlösung, so fällt amorphes Curarin-Chromat nieder, welches auch durch Wiederauflösen nicht krystallisirt erhalten werden kann. Dadurch unterscheidet es sich (wie bereits Sonnenschein, gerichtl. Chemie, Berlin 1869. 242 hervorgehoben) schon von dem unter gleichen Umständen sofort schön krystallisirt auftretenden chromsauren Strychnin. Einen ferneren Unterschied findet Vf. aber hauptsächlich darin, dass das lufttrockne Curarinchromat sich in conc. Schwefelsäure mit rein und sehr intensiv blauer Farbe auflöst, während die Strychninreaction violet ausfällt. Um auf Curarin in dieser Weise zu prüfen, ist rothes Kaliumchromat anzuwenden; mit dem gelben erhielt Vf. die Reaction nicht, oder doch nicht mit der gleichen Sicherheit und Vollkommenheit. Auch ist zu bemerken, dass das Curarinchromat in Wasser sehr viel reichlicher löslich ist als die entsprechende Strychnin-Verbindung, daher nur aus conc. Flüssigkeiten abgeschieden werden kann. Durch Zusatz von Glycerin oder von Alkohol lässt sich dieses befördern, doch wird eine vollständige Abscheidung des Curarins auf diesem Wege nicht erreicht. Allein auch schon die Lösung des Curarinchromates mischt sich mit Schwefelsäure zu einer blauvioletten Flüssigkeit, verträgt jedoch Concentration in der Wärme nicht. Auch das trockne Curarinchromat wird sich so wenig beständig zeigen wie das Strychninchromat. Dieses letztere hatte sich Vf. sehr schön dargestellt, um es jederzeit zu der Reaction bei der Hand zu haben; aber nach etwas längerer Aufbewahrung, wobei nicht einmal direct auffallende Sonnenstrahlen mitwirkten, war das Strychninchromat dunkler geworden und nahm in conc. Schwefelsäure nur noch unrein braune Farbe an. In gerichtlichen Fällen könnte die Unkenntniss dieses Verhaltens zu Verlegenheiten führen, seit die Aufmerksamkeit der forensischen Chemie durch Cloëtta (Ztschr. anal. Chem. 5. 266) und durch Otto (Ausmittelung der Gifte, 1870. 28) mit so viel Recht auf das Strychnin gelenkt worden ist. — Die blaue Färbung, welche beim Eintragen von Curarinchromat in Schwefelsäure entsteht, hat Vf. nicht beständig gefunden, während er die violette Färbung, welche mit dem Curareauszuge oder überhaupt schon mit weniger reinem Materiale zu erhalten ist, oft einen Tag lang dauern sah. Es wäre zu hoffen,

dass die prächtig blaue Verbindung in einer beständigen, näherer Untersuchung zugänglichen Form gewonnen werden könnte, wenn es gelänge, dafür ein Lösungsmittel ausfindig zu machen. Des Vf's. hierauf gerichteten Versuche waren erfolglos und auch bei Strychnin glückte es nicht, die violette Verbindung der Schwefelsäure zu entziehen. Keine der beiden Reactionen kann aber ohne Schwefelsäure hervorgerufen werden, wenigstens nicht mit reiner Chromsäure allein. Ersetzt man die Schwefelsäure durch syrupartige Phosphorsäure, so fällt das Resultat ganz unbefriedigend aus. Den aus obigen Versuchen hervorgehenden Unterschieden zwischen Curarin und Strychnin ist noch beizufügen, dass ersteres aus seinen Auflösungen, z. B. aus dem glycerinhaltigen Curareauszuge, durch Jodkalium-Jodquecksilber, sowie auch durch Kaliumplatincyanür gefällt wird, aber die Niederschläge bleiben amorph und schiessen auch aus ihrer Lösung in Weingeist nicht krystallinisch an, was bei den entsprechenden Strychnin-Verbindungen so schön der Fall ist. Die Trennung des Curarins kann bekanntlich dem Strychnin gegenüber leicht erzielt werden, wenn man sich darauf stützt, dass ersteres im Wasser leicht löslich ist, vom Benzol aber nicht aufgenommen wird; sein hier geschildertes Verhalten wird die Erkennung des Curarins sichern. Das vom Vf. geprüfte Curare stammt aus Venezuela und ist physiologisch sehr wirksam. (N. Rep. Pharm. **22.** 65.)

8. Technische Chemie.

H. Vogel, Ueber die *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze unter alkalischer Entwickelung.* Von den Silberhaloidsalzen ist bei Anwendung nasser Platten das Jodsilber das empfindlichste. Dann folgt Bromsilber und zuletzt Chlorsilber. Bei trocknen Platten dagegen (nach dem Verfahren von Lea) schien Bromsilber das empfindlichste Material zu sein. Vf. hat Versuche angestellt, aus denen sich zunächst ergiebt, dass bei trocknen Platten unter Anwendung reinen weissen Lichtes Jodsilber empfindlicher als Bromsilber u. letzteres empfindlicher als Chlorsilber ist, also entsprechend den Erfahrungen beim nassen Processe. Ist dagegen das Licht nicht rein weiss, sondern durch Mangel an Violet und Indigo farbig, wie in den Schatten der Körper, so zeigt Bromsilber eine etwas grössere Empfindlichkeit, eine Thatsache, die sich aus Schultz-Sellack's Beobachtung, dass Bromsilber im hellblauen und grünen Spectrallichte empfindlicher ist als Jodsilber, leicht erklärt. Unter gleichen Umständen zeigte sich auch Jodbromsilber an Empfindlichkeit überlegen. Ganz anders aber ist das Resultat, wenn man mit alkalischen Flüssigkeiten entwickelt. Vf. übergoss die belichtete Platte mit einer Lösung von 1 Pyrogallussäure in 200 Wasser und 6 Tropfen Aetzkalilösung von 10 p. c., und hierbei zeigte sich das reine Bromsilber weitaus am empfindlichsten, ihm folgte das Chlorsilber, diesem das Jodsilber. Hiernach ist die photographische Empfindlichkeitsscala beinahe umgekehrt. Dasselbe Resultat erhält man unter Anwendung von direct sensibilisirtem Collodium (Jod-, Brom- oder Chlorcadmium), sowie auch bei mit Tannin u. Morphin überzogenen Trockenplatten. Wiederum ein anderes Resultat wurde erhalten, als man Trockenplatten mit reiner Pyrogallussäure (1 : 200, ohne Zusatz von salpeters. Silber oder Alkali) entwickelte. Bei dieser Entwicklungsart, welche Vf. die neutrale nennt, zeigte sich Jodbromsilber am empfindlichsten, dann folgte Bromsilber, endlich Jodsilber. Eine geringe Spur Essigsäure reicht schon hin, die Entwicklungsfähigkeit von reiner Pyrogalluslösung zu vernichten. Dieser Umstand lässt die Vermuthung gerechtfertigt erscheinen, dass die neutrale Entwicklung, trotz der Differenz der Resultate, vermöge einer Spur Alkali vor sich geht, die sich vielleicht überall und namentlich auch in destillirtem Wasser findet. Die alkalische Entwickelung erklärt sich durch eine directe Reduction, die die alkalische Pyrogallussäure schon auf nicht belichtetes Bromsilber und Chlorsilber ausübt, die aber sicher noch leichter vor sich geht, wenn die Zersetzung durchs Licht bereits eingeleitet ist. Als Resultat dieser Versuche lässt sich Folgendes aufstellen: Die photographische Empfindlichkeit von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber ist nicht blos durch die Intensität und Farbe des Lichtes, sondern auch wesentlich durch die Art der Entwickelung bedingt. Für weisses Licht und saure Entwickelung gilt die Scala J, Br, Cl, für alkalische Entwickelung Br, Cl, J; für farbiges Licht (Schatten) und alkalische Entwickelung Br, Cl, J, für saure Entwickelung JBr, Br,J. Hiernach ist für Trockenplatten mit alkalischer Entwickelung Jodsilber völlig überflüssig. Für nasse Platten mit saurer Entwickelung empfiehlt sich eine Mischung von 5 AgJ und 1 AgBr; für Trockenplatten bromreichere Mischungen. (Ber. Chem. Ges. **6.** 88.)

C. Durand, *Sicheres und unsicheres Tonen.* Verschiedene störende Umstände beim Tonen vermeidet man unter Anwendung des wolframsauren Natrons. 20 Gran dieses Salzes und 1 Gran Chlorgold werden in 6—8 Unzen kochendem Wasser gelöst. Sobald die Mischung kalt geworden, kann man sie gebrauchen. Das gebrauchte Bad wird in eine Flasche gegossen und vor dem nächsten Gebrauche, ohne nochmals zu erwärmen, mit einem Gran Gold und 1—2 Gran wolframs. Natron versetzt; nach einigen Minuten kann man es wieder

verwenden. Das Bad wird purpurfarbig, dies beeinträchtigt aber seine Güte nicht. (Phot. Arch. **14**. 19.)

A. K. P. Trask, Ueber *Ferrotypie*. (Phot. Arch. **14**. 13.)

Untersuchungen über die allotropen Umwandlungen des Phosphors,

von

L. Troost und P. Hautefeuille.

Die Vff. haben früher (Jahresber. 1869. 99) gezeigt, dass dampfförmige *Cyansäure* in höherer Temperatur theilweise in Cyanursäure übergeht und dass die Spannungen, welche die Umwandlung limitiren, dem Werthe nach denen gleich sind, welche man bei der umgekehrten Transformation beobachtet. Die Vff. haben für diese Spannung die Bezeichnung *Transformationsspannung* eingeführt. Vor diesen Untersuchungen kannte man nur die von Wöhler beobachtete Umwandlung der flüssigen Cyansäure. Durch die Vff., wurde gezeigt, dass ein auffallender Unterschied zwischen der isomeren Transformation der flüssigen u. der der dampfförmigen Säure besteht. Flüssige Cyansäure erleidet bei 0° rasch eine vollständige Umwandlung; die Dämpfe, welche während dessen den Raum oberhalb der Flüssigkeit sättigen, bewahren ihren gasförmigen Zustand und diejenige Spannung, welche sie vor der Umwandlung der Flüssigkeit besassen; doch entziehen sie sich der Umwandlung in Cyamelid nicht vollständig. Letzteres bedeckt allmälig in dünner gleichmässiger Schicht die Glaswand. Bei höherer Temperatur ist die Transformation der gasförmigen Cyansäure, wie erwähnt, limitirt. Dieselbe hört auf, sobald die Spannung einen Minimalwerth angenommen hat.

Die Transformationsspannung eines Dampfes für eine bestimmte Temperatur unterscheidet sich von der Maximalspannung bei derselben Temperatur sowohl durch ihren absoluten Werth, als auch dadurch, dass sie im Allgemeinen sehr langsam eintritt. Nur bei höheren Temperaturen erfolgt der Eintritt der Transformationsspannung rascher und ist mit dem Eintritte der Maximalspannung des Dampfes zu vergleichen. Diese Unterscheidung zwischen Maximalspannung eines Dampfes und der Transformationsspannung desselben gestattet die zusammengesetzten Erscheinungen zu verstehen, welche eine Substanz darbietet, die bei derselben Temperatur verdampft und sich umwandelt. Zuerst existirt eine mehr oder weniger lange Zeit die Maximalspannung des Dampfes, welche die physikalische Erscheinung der Verdampfung limitirt; darauf tritt schliesslich eine Minimalspannung ein, welche ihrerseits die chemische Spannung der Transformation limitirt.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben die Vff. die allotropische Umwandlung des Phosphors studirt. Der Uebergang des flüssigen weissen Phosphors in rothen erinnert an die Umwandlung der flüssigen Cyansäure in Cyamelid, während die Entstehung von rothem Phosphor aus Phosphordämpfen mit der Umwandlung der gasförmigen Cyansäure in Cyanursäure zu vergleichen ist. Die Leichtigkeit, mit welcher der Uebergang des flüssigen Phosphors in rothen bei einer gewissen Temperatur, z. B. bei 280° erfolgt, ist der Entstehung von Cyamelid aus flüssiger Cyansäure durchaus analog*, wogegen der bei 260° gebildete Dampf bei dieser Tempe-

* Diese Analogie erstreckt sich auch auf die calorischen Effecte: Die Umwandlung der flüssigen Cyansäure in Cyamelid erfolgt unter Entwickelung von Wärme und Licht; die des weissen, auf 280° erhitzten Phosphors in rothen ist von einer raschen Temperaturerhöhung der Flüssigkeit begleitet, welche nach Hittorf bis auf 370° steigt.

ratur ebenso beständig erscheint als das Cyansäuregas bei einer niedrigeren Temperatur. Andererseits erleidet der Phosphordampf bei hinreichend hoher Temperatur, ganz wie der Cyansäuredampf, nur eine theilweise Umwandlung: Rother Phosphor entsteht hier, wie dort Cyanursäure, auf Kosten eines Dampfes, und die Umwandlung hört auf, sobald der Druck nach gradueller Abnahme einen neuen Grenzwerth angenommen hat. Diese Aenderung erfolgt um so rascher, je höher die Temperatur ist. In einer ersten Versuchsreihe haben die Vff. annähernd die Gewichtsmenge Phosphor zu bestimmen versucht, welche ein Gefäss von gegebenem Inhalte bei einer gegebenen Temperatur im vollkommenen Dampfzustande aufzunehmen vermag. Sie erhitzten zu diesem Zwecke verschiedene Mengen von Phosphor in durchsichtigen Gefässen rasch auf 360 oder 440°. Hierdurch ergab sich ein Grenzwerth für die Maximalspannung des Phosphordampfes. Durch fortgesetzte Erhitzung liess sich dieser Dampf zum Theil in rothen Phosphor umwandeln, wodurch man die Minimalspannung der Transformation erfuhr. Hierdurch erfuhr man zugleich das Gewicht von einem Liter Phosphordampf bei dem Drucke, welcher der Transformationsspannung entspricht, deren Werth sich hiernach berechnen lässt. Man fand auf diese Weise, dass ein Liter Phosphordampf, 240 Stunden lang auf 360° erhitzt, 1,4 Grm., dagegen 30 Stunden lang auf 440° erhitzt, 3,700 Grm.* wiegt. Hieraus berechnet sich, dass die Transformationsspannung bei 360° 0,6 und bei 440° 1,75 Atmosphäre ist. Die Maximalspannungen des Phosphordampfes bei diesen Temperaturen liegen weit höher, da der Eintritt der Transformationsspannung die Folge eines Absatzes von rothem Phosphor aus dem Phosphordampfe ist. Die directe Bestimmung der Maximalspannung des Dampfes bietet besondere Schwierigkeiten. Denn es ist anzunehmen, dass in Folge der durch die Transformation der Flüssigkeit entwickelten Wärme ein überhitzter Dampf resultirt. Um sich von dieser Fehlerquelle frei zu machen, haben die Vff. bei jedem Versuche direct und gleichzeitig die Temperatur des siedenden Phosphors und die Elasticität seines Dampfes bestimmt. Sie konnten auf diese Weise feststellen, dass Phosphor, welcher rasch auf 360° erhitzt wird, zu sieden aufhört, wenn der Druck auf die Oberfläche der Flüssigkeit 3,2 Atmosphären beträgt, und dass bei 440° hierzu ein Druck von 7,5 Atmosphären nöthig ist.

Da die Anwendung dieser Methode für höhere Temperaturen gefahrvoll ist, so haben die Vff. noch eine andere indirecte Methode zur Ausführung gebracht und die Genauigkeit derselben zuvor an den Temperaturen 360 und 440° geprüft. In eine in eine Kugel endigende Röhre wurde etwas mehr Phosphor gebracht, als der Inhalt des Gefässes in Dampfform zu fassen vermag, und die Röhre verschlossen. Dieselbe wurde dann in verticaler Stellung, mit der Kugel nach unten, in Quecksilber-, resp. Schwefeldampf derart erhitzt, dass der Dampfstrom in der Richtung von oben nach unten ging, so dass zuerst der röhrenförmige Theil des Gefässes und dann die Kugel heiss wurde. Nach mehreren Stunden befand sich der rothe Phosphor, welcher durch Umwandlung des flüssigen Phosphors entstanden war, in der Kugel, und derjenige, der aus dem Dampfe entstanden war, kleidete die Wand der Röhre in Form eines gleichmässig durchscheinenden purpurrothen Ueberzuges aus. Man entfernte die Röhre rasch aus dem Dampfbade und kühlte sie in einer solchen Stellung ab, dass sich der durch Condensation des Dampfes entstehende Phosphor möglichst weit von dem in der Kugel befindlichen nicht verdampften absetzt.** Aus dem Gewichte dieses Ueberzuges plus dem des in der Röhre dampfförmig gebliebenen Phosphors ergab sich die Gesammtmenge des Dampfes, welcher sich zuerst gebildet hatte, und hiernach liess sich die entsprechende Maximalspannung des Dampfes berechnen. Man fand auf diesem Wege für 360° 3,2 und für 440°

---

* Diese Zahl wurde im Jahre 1871 von G. Lemoine erhalten, welcher, im Widerspruche mit Hittorf, gezeigt hat, dass man denselben Grenzwerth erhält, ob man von rothem oder von gewöhnlichem Phosphor ausgeht (C.-Bl. 1871. 708). Die Vff. selbst haben 1868 gezeigt, dass man für die Transformationsspannung der Cyansäure ebenfalls denselben Werth erhält, gleichgültig, von welchem Isomeren man ausgeht.

** Wenn man die Röhre in gewöhnlicher Weise in einem Flüssigkeits- oder Dampfbade erhitzt hätte, so würde ein Theil des Phosphors sich in Form von Tröpfchen auf der Röhrenwand condensirt haben; es wäre dann unmöglich gewesen, den durch die Transformation dieser Flüssigkeitströpfchen entstandenen rothen Phosphor von dem aus dem Dampfe erzeugten zu trennen.

7,3 Atmosphären, welche Zahlen mit den auf directem Wege erhaltenen übereinstimmen, so dass es gestattet erscheint, diese indirecte Methode auch auf höhere Temperaturen anzuwenden.

Als Resultat dieser ersten Versuchsreihe ergiebt sich, dass die Transformationsspannung für jede Temperatur sehr verschieden von der dieser Temperatur entsprechenden Maximalspannung des Dampfes ist:

	Maximalspannung		
Temperatur.	Directe Methode.	Indirecte Methode.	Transformationsspannung.
360°	3,2 Atm.	3,2 Atm.	0,6 Atm.
440°	7,5 „	7,3 „	1,75 „

(C. r. 76. 76.)

Aus den Versuchen bei höherer Temperatur ergaben sich folgende Resultate: Die Spannung ist unabhängig von dem mehr oder weniger grossen Ueberschusse des zum Versuche angewendeten Phosphors, so lange man bei Temperaturen unterhalb 520° arbeitet. Oberhalb dieser Temperatur findet die Transformation des flüssigen Phosphors so rasch Statt, dass die Maximalspannung des Dampfes nicht völlig erreicht wird; über 550° geht die Transformation des flüssigen Phosphors sogar rascher von Statten als seine Verdampfung, und es tritt eine höhere Spannung als die Transformationsspannung überhaupt gar nicht ein. Dies erkennt man daraus, dass der von der Flüssigkeit ausgehende Dampf seinen Zustand nicht ändert: die Röhren sind in dem Augenblicke, in welchem man sie aus der Muffel entfernt, durchsichtig und farblos, aber die geringste Abkühlung bewirkt eine Condensation des Phosphors in Form von braunen Tröpfchen.*

In dieser Weise verläuft die Erscheinung bis gegen 580°, der äussersten Grenze, welche die Vff. erreichen konnten und bei der das Glas eine Spannung von 56 Atmosphären auszuhalten hatte. Die Transformationsspannungen unter 540° wurden in wenigen Minuten erreicht, gleichgültig, ob man von gewöhnlichem oder rothem Phosphor ausging. Um diejenigen für höhere Temperaturen genau zu bestimmen, muss man von dem rothen Phosphor ausgehen, oder solche Mengen Phosphor anwenden, dass die Röhre in dem Augenblicke, in welchem man sie aus dem Metallbade entfernt, keinen Anflug zeigt. In folgender Tabelle sind die Resultate zusammen gestellt:

Temperatur.	Maximalspannung.	Transformationsspannung.
360°	3,2 Atm.	0,6 Atm.
440	7,5 „	1,75 „
487	— „	6,8 „
494	18,0 „	— „
503	21,9 „	— „
510	— „	10,08 „
511	26,2 „	— „
531	— „	16,0 „
550	— „	31,0 „
577	— „	56,0 „

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Umwandlung des Phosphordampfes um so rascher eintritt, je höher die Temperatur ist. Da übrigens die Maximalspannung für eine gewisse Temperatur dieser Tabelle auffällig höher ist, als die Transformationsspannung für eine gewisse höhere Temperatur, so folgt, dass sich, wenn man in ein Gefäss, dessen Wand an verschiedenen Punkten bei verschiedenen Temperaturen erhalten wird, Phosphor-

* Diese Färbung der Tropfen, welche auf eine sehr rasche Umwandlung des flüssigen Phosphors während der Abkühlung hinweist, findet auch, obgleich weniger deutlich, schon bei Temperaturen unterhalb 540° Statt. Es erklärt sich hieraus wohl die kleine Differenz in den oben gegebenen Resultaten der directen und indirecten Bestimmung der Maximalspannung bei 440°.

dämpfe einführt, deren Maximalspannung der niedrigsten Temperatur entspricht, ein Absatz von rothem Phosphor aus dem Dampfe nur an der heissesten Stelle bilden wird. Um diesen Schluss durch den Versuch zu realisiren, verfuhr man folgendermaassen:

In eine Röhre brachte man etwas rothen Phosphor, entfernte die Luft aus derselben und schmolz sie vor der Lampe zu; hierauf wurde sie in der Mitte auf etwa 500° erhitzt, während die beiden Enden auf verschiedenen u. unterhalb 500° liegenden Temperaturen erhalten wurden. Die Röhre lag horizontal und der von dem rothen Phosphor ausgehende Dampf vertheilte sich in dem ganzen Raume; an dem kältesten Ende condensirte sich Phosphor, sobald die Spannung seines Dampfes, die Maximalspannung, welche der dort herrschenden Temperatur entsprach, überschritten war. Diese letztere Spannung muss hiernach in der ganzen Röhre herrschen. Der Versuch zeigte nun, dass sich, wenn man die Temperaturen der beiden Röhrenenden passend wählt, in dem einen Ende flüssiger Phosphor condensirt, während man an dem anderen Ende eine dünne u. gleichförmige Schicht rothen Phosphors erhält. Auf diese Weise liess sich die physikalische Erscheinung, der Condensation des Dampfes, von der chemischen, der Transformation, scharf trennen. Die Röhre, welche die Vff. benutzten, hatte an dem einen Ende die Temperatur von 350° (Quecksilberdampf) und am anderen 324° (Quecksilberbromürdampf). Nach 1 Stunde 30 Min. zeigte sich in dem wärmeren Ende ein orangerother, gleichförmiger, durchscheinender Ueberzug, während sich in dem anderen kälteren Ende nur einige Tropfen flüssigen Phosphors fanden. Bei einem anderen Versuche wurde das eine Ende der Röhre auf 440° (siedender Schwefel bei 760 Mm.) und das andere auf 420° (siedender Schwefel bei 470 Mm.) erhitzt. Schon nach 15—20 Min. zeigte sich in dem wärmeren Ende der rothe Anflug und in dem kälteren nur eine gelbe sehr dünne Schicht.

Die zahlreichen und übereinstimmenden Resultate dieser Versuche beweisen, dass die Transformation einer Flüssigkeit und die ihres Dampfes ganz verschiedenen Gesetzen folgen; ferner, dass zwischen dem Phänomen der allotropischen Umwandlung eines Dampfes und dem seiner Condensation ein scharfer Unterschied existirt. Die Verdampfung eines in zwei verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Körpers (z. B. Wasser und Eis von 0°) ist durch dieselbe Spannung limitirt, während Körper, die sich zugleich in Dämpfe verwandeln und chemisch transformiren können, zwei verschiedene Spannungen zeigen. Die Existenz solcher zwei verschiedenen Spannungen für den Phosphordampf — eine für die Verdampfung und eine für die Transformation — rechtfertigt die Bezeichnung Spannung der allotropen oder isomeren Transformation, welche die Vff. für den Phosphor, für das Cyan und für die Cyansäure eingeführt haben. (C. r. **76**. 219.)

Technische Notizen.

Ueber die Anwendung der sogen. Pyro-Plattirung zum Vergolden, besonders von Eisen und Stahl, von J. Baynes Thompson. Der C.-Bl. 1872. 763 beschriebene Pyroplating-Process ist besonders auch anzuwenden, wenn man Eisen oder Stahl vergolden will, weil man diese Metalle nach den übrigen Methoden nicht vergolden kann. Er bietet aber auch, wenn es sich um die Vergoldung anderer Metalle handelt, Vorzüge dar, und zwar vor der Feuervergoldung insofern, als er wohlfeiler und nicht gesundheitsschädlich ist, und vor anderen Methoden insofern, als er eine haltbarere Vergoldung liefert. Das Verfahren beim Vergolden durch Pyro-Plattirung ist in den meisten Beziehungen ähnlich, wie es a. a. O. in Bezug auf das Versilbern beschrieben ist. Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Gold in successiven Lagen auf das Metall gebracht wird, während man beim Versilbern die ganze Menge des Silbers auf ein Mal auf demselben sich ablagern lässt. Auch beim Versilbern ist übrigens in manchen Fällen das erstere Verfahren besser und wird bei demselben auch zuweilen angewendet, erhöht jedoch die Kosten zu sehr, um hier allgemein angewendet werden zu können; aber für das Vergolden ist dieses Verfahren absolut nothwendig. Nachdem der Gegenstand mechanisch und chemisch völlig gereinigt ist, bringt man die erste Lage Gold darauf, welche ihn dem Anscheine nach vollständig bedeckt; aber nachdem er durch den Ofen gegangen ist, ist das Gold, wenn der Gegenstand von Stahl oder Eisen ist, in den Stahl etc. verschwunden, und der Gegenstand erscheint nur schwach gelb gefärbt. Die nächste Goldlage wechselt nach dem Einbrennen in ihrer Farbe vom glänzenden Goldgelb bis zu einer viel blässeren Farbe; aber die dritte Lage von Gold kommt eben so glänzend aus dem Ofen wieder heraus, als sie ist, wenn man den Gegenstand in denselben hineinbringt, und dies ist das Zeichen, dass die Operation beendet ist. Man polirt die Vergoldung darauf mittels eines Polirstahles. (Ch. News **26**. 137; Pol. C.-Bl. **26**. 1295.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 3 Ngr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 13. **Chemisches Central-Blatt.** 26. März 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Feddersen, Ueber *Thermodiffusion von Gasen*. (Pogg. Ann. **148**. 302.)

Ch. Viollette, Einwirkung *dünner Flüssigkeitsschichten auf übersättigte Salzlösungen*; gegen Tomlinson und van der Mensbrugghe. (C. r. **76**. 171.)

D. Gernez, Ueber die vermeintliche Wirkung von Flüssigkeiten mit geringer *Oberflächenspannung auf Gase*, welche in Flüssigkeiten mit starker Oberflächenspannung gelöst sind. (C. r. **76**. 89.)

G. Quincke, Ueber die von Potter untersuchte *Reflexion des Lichtes* an durchsichtigen Körpern und Metallen. (Pogg. Ann. **148**. 311.)

J. Chautard, *Spektroskopische Untersuchung des Chlorophylls* in den Verdauungsrückständen. (C. r. **76**. 103.)

A. Millardet, Beobachtungen in Bezug auf eine frühere Mittheilung von Chautard (C.-Bl. 1873. 161) über die Spectrallinien des Chlorophylls. (C. r. **76**. 105.)

P. Volpicelli, Ueber *elektrische Influenz*. (C. r. **76**. 169.)

J. M. Gaugain, Ueber den *Magnetismus*. (C. r. **76**. 86.)

F. M. Raoult, Ueber *die Zersetzung von Metalllösungen durch ihr eigenes Metall*. Ein Goldcadmiumelement, in eine conc. siedende Lösung von schwefels. Cadmium getaucht, zersetzt in weniger als 1 Minute das Salz so stark, dass man einen deutlichen weissen, glänzenden und stark anhaftenden Ueberzug von Cadmium auf der Goldplatte erhält. Es ist nicht nöthig, dass die Flüssigkeit angesäuert werde, da selbst in vollkommen neutraler Lösung die genannte Wirkung beobachtet wird. Hierbei entwickelt sich keine Spur von Wasserstoff. Eine Lösung von Chlorcadmium verhält sich ebenso, bei salpetersaurem Cadmium dagegen tritt keine Zersetzung ein. In gleicher Weise zersetzen Goldzink- und Goldzinnelemente conc. siedende neutrale Lösungen von schwefels. Zink, Chlorzink, resp. Zinnchlorür; in allen Fällen überzieht sich das Gold ebenso rasch mit einer glänzenden weissen, anhaftenden Schicht von Zink, resp. Zinn. Salpeters. Zink dagegen wird durch ein Goldzinkelement nicht zersetzt. Statt der Goldplatte kann man in den genannten Elementen auch eine Kupferplatte verwenden, wobei dann der Erfolg der gleiche ist. In allen Fällen aber ist die Menge des Niederschlages so gering, dass sie sich quantitativ nicht bestimmen lässt. Sie hört natürlich auf, sobald die Gold- oder Kupferplatte so stark überzogen ist, dass beide Metalle der Flüssigkeit gleich grosse Oberflächen darbieten. Der Ueberzug ist bei Anwendung von Goldelementen eine wirkliche Goldlegirung. Er lässt sich nur durch länger fortgesetztes Kochen mit Säuren entfernen und nachher erscheint die Oberfläche des Goldes matt und orangebraun, was auf eine Desaggregation des Metalles hindeutet. (C. r. **76**. 156.)

N. Jagno, Ueber eine von dem hydraulischen Stosse Anwendung machende *Luftpumpe*. (Poggend. Ann. **148**. 317; vergl. Mendelejeff, C.-Bl. 1872. 401; Kirpitscheff und Schmidt, 1873. 17.)

J. L. W. Dietrichson, Ueber einen neuen *Tiefen-Thermometer*. (Pogg. Ann. **148**. 298.)

L. Forquignon und **A. Leclerc,** Ueber einen *Ofen* zur Erzeugung *sehr hoher Temperaturen* mittels Leuchtgas. Unter Anwendung eines Gebläses ist es den Vff. gelungen, einen Ofen zu construiren, in welchem man mittels Leuchtgas in weniger als $^1/_4$ Stunde leicht 40 Grm. Schmiedeeisen schmelzen kann. Der Ofen besteht aus einer inneren Hülle und einem äusseren abnehmbaren Mantel. Letzterer ruht auf am unteren Rande der inneren Hülle angebrachten Trägern und lässt sich mittels eines Drahthenkels abnehmen. Die Wände sind sehr dick. Das Ganze ist mit Eisenblech umkleidet, an dessen unterem Rande 8 Oeffnungen für den Austritt der Verbrennungsgase angebracht sind. Der Tiegel ist innerhalb der inneren Hülle auf einem Träger aus Platindraht aufgestellt. Lässt man nun in die innere Hülle von unten her eine Leuchtgasflamme eintreten und bläst mittels eines gewöhnlichen Gebläses Luft ein, so umgiebt die Flamme zunächst den Tiegel, biegt dann in den äusseren Raum um und entweicht durch die oben genannten 8 Oeffnungen. Die Vff. theilen einen Versuch mit, bei welchem sie 38,4 Grm. Schmiedeeisen innerhalb 12 Min. geschmolzen haben. Die Pressung des Windes betrug dabei 110 Mmtr. Quecksilber und der Druck des Gases 34 Mmtr. Wasser. (C. r. **76**. 116.)

Jos. Sedlaczek, Ein *neuer Heber*. Eine, wie ein gewöhnlicher Heber gebogene Glasröhre wird mit ihrem kürzeren Schenkel durch die eine Durchbohrung eines Korkes geführt, mittels dessen man ein cylindrisches, am unteren Ende verengtes Glasrohr verschliesst. Das Glasrohr ist selbstverständlich weiter und etwas kürzer als der kürzere Heberschenkel. Die zweite Durchbohrung des Korkes trägt ein stumpfwinkelig gebogenes Glasrohr, so dass der Apparat, wenn der Kork mit seinen beiden Glasrohren eingesetzt ist, eine gewisse Aehnlichkeit mit einer Spritzflasche besitzt. Ehe man den Kork aufsetzt, bringt man in die Glasröhre eine massive Glaskugel, welche die untere verengte Oeffnung schliesst. Das Heberrohr wird so weit in den Kork geschoben, dass die Kugel noch etwas freien Spielraum besitzt. Senkt man jetzt das Glasrohr, mit der verengten Oeffnung nach unten gerichtet, in eine Flüssigkeit, so wird sich, indem sich die Kugel wie ein Ventil hebt, das Glasrohr mit Flüssigkeit füllen. Sobald man dann durch das stumpfwinkelig gebogene Rohr Luft einbläst, schliesst sich die untere verengte Oeffnung durch die Kugel, die Flüssigkeit steigt in den Heber auf und fliesst unter beständiger Ventilwirkung der Kugel fort. Ist das zu entleerende Gefäss jedoch nicht voll, oder die zu hebende Flüssigkeitssäule nur eine geringe, dann ist es nöthig, vor dem Hineinblasen in die stumpfwinkelige Röhre ein wenig zu saugen, um in die Röhre ein grösseres Volumen Flüssigkeit zu bringen, da es ja Bedingung ist, dass die Raumverhältnisse so beschaffen sind, dass sich der ganze Heber früher füllt, ehe die Flüssigkeitssäule im Glasrohre bis zur unteren Hebermündung herabsinkt, wenn man durch das Mundstück hineinbläst. (Pogg. Ann. **148**. 333.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *Statik der Salzlösungen*. Gelöste Salze reagiren auf einander in der Weise, dass die starken Säuren sich der starken Basen bemächtigen u. die schwachen Säuren den schwachen Basen überlassen. Diese Ansicht, zu welcher sich die meisten Chemiker mehr auf Grund allgemeiner Betrachtungen als thatsächlicher Beweise bekennen, lässt sich mit Hülfe des Thermometers als richtig erweisen. Das kohlens. Kali z. B. zersetzt in Lösung das schwefels. Ammoniak und wandelt sich vollständig oder fast vollständig in schwefels. Kali um. Hierbei findet eine Wärmeabsorption von 3200 Cal. Statt. In gleicher Weise gehen borsaure, cyansaure und phenylsaure Alkalien bei Gegenwart von Chlorammonium oder schwefels. Ammoniak in Chlorkalium und schwefels. Kali über etc. Endlich zersetzt sich essigs. Natron mit den schwefels., salpeters. Salzen oder den Chloriden des Eisenoxyds, Zinkoxyds und Kupferoxyds wechselseitig und geht in schwefels., salpeters. Natron, resp. Chlornatrium über; auch diese Umsetzung ist durch die früheren thermochemischen Untersuchungen des Vf's. dargethan. Die Nothwendigkeit derartiger Transformationen erklärt sich aus folgendem allgemeinen Gesetze: Es entsteht in einer Lösung immer dasjenige Salz, dessen Bildung die meiste Wärme entwickelt, sobald sich die Salze, aus welchen es entstehen kann, in der Flüssigkeit im Zustande partieller Zersetzung befinden. Das thermische Resultat einer derartigen Umsetzung ist übrigens nicht nothwendig von der höchstmöglichen Wärmeentwickelung begleitet; vielmehr kann sogar eine Wärmeabsorption dabei stattfinden. Es wird hiernach darauf ankommen, die Stabilität der Salze bei Gegenwart von Wasser zu bestimmen. Nicht selten lässt sich dieselbe durch die thermischen Veränderungen messen, welche bei der Auflösung der Salze stattfinden, besonders dann, wenn diese Veränderungen rasch und in conc. Flüssigkeiten eintreten. Das kohlens. Ammoniak z. B. und die übrigen Ammoniaksalze mit schwachen Säuren erleiden durch das Wasser eine mit der Menge des Lösungsmittels zunehmende Zersetzung. Das erstgenannte Salz speciell wird, wie die früheren Bestimmungen des Vf's. dargethan haben, durch 110 H_2O_2 zu $^2/_3$ und durch die 10 mal grössere Menge zu $^7/_8$ zersetzt. Was die Ammoniaksalze mit starken Säuren betrifft, so ist ihre Zersetzung zu unbedeutend, um

durch das Thermometer wahrgenommen werden zu können, allein sie lässt sich durch andere Thatsachen nachweisen. Bekanntlich besitzen die Lösungen des schwefels., salpeters. Ammoniaks u. des Chlorammoniums eine schwach saure Reaction, woraus sich ergiebt, dass durch das Wasser eine geringe Zersetzung bewirkt wird. Doch diese überschreitet nicht $^1/_{10000}$ des Salzes. Noch bestimmter lässt es sich nachweisen, wenn man das frei gewordene Ammoniak durch Destillation entfernt: Destillirt man eine Auflösung von 10 Grm. Salz in 250 C.-C. Wasser, so erhält man ein alkalisch reagirendes Destillat und eine sauer reagirende Flüssigkeit. Indem man beide alkalimetrisch, resp. acidimetrisch misst, erhält man Zahlenangaben über die Zersetzung des Salzes, welche sich gegenseitig controliren. Auf diese Weise hat Vf. für das Chlorammonium eine Zersetzung von $^1/_{1000}$, für das salpeters. Ammoniak eine solche von etwa $^2/_{1000}$ und für das schwefels. Salz von $^5/_{1000}$ dargethan. Die Zersetzung ist noch beträchtlicher für das benzoës. Ammoniak und für andere Ammoniaksalze mit analogen organischen Säuren. Diese Zahlen beziehen sich allerdings auf eine Temperatur von 100°, aber die saure Reaction der kalt gelösten Ammoniaksalze lässt nicht zweifeln, dass die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

Wenn man nun eine Lösung von schwefels. Ammoniak mit kohlens. Kali versetzt, so werden einige Zehntausendstel des erstgenannten Salzes durch den Einfluss des Wassers allein zersetzt, wonach entsprechende Mengen von freier Schwefelsäure und freiem Ammoniak in der Flüssigkeit vorhanden wären, aber durch das kohlens. Kali wird dieses Gleichgewicht gestört, indem die freie Schwefelsäure sofort durch das Kali gebunden wird, weil das schwefels. Kali bei seiner Entstehung mehr Wärme entwickelt als das kohlens. Kali (bekanntlich wird ja das letztere Salz durch eine äquivalente Menge freier Schwefelsäure selbst in verdünnten Flüssigkeiten vollständig zersetzt). Nachdem hierdurch der Gleichgewichtszustand gestört ist, wird durch den Einfluss des Wassers eine neue Menge Schwefelsäure aus dem schwefels. Ammoniak frei, wodurch eine neue Menge schwefels. Kali auf Kosten des kohlens. Kalis entsteht. Das bei diesen Reactionen frei gewordene Ammoniak stört den Gang dieser Umsetzung nicht, weil es sich selbst mit der Kohlensäure zu kohlensaurem Ammoniak oder, genauer gesagt, zu einem im Gleichgewichte befindlichen Systeme verbindet, welches die beiden normalen Ammoniumcarbonate, Wasser und freies Ammoniak, enthält (vergl. des Vf's. frühere Untersuchung). Die Einwirkung des letzteren wird gleichzeitig durch seine verminderte Menge, sowie durch die antagonistische Wirkung des Dicarbonats abgeschwächt. Hieraus ergiebt sich, dass sich das schwefels. Ammoniak und das kohlens. Kali bei Gegenwart von Wasser fast vollständig in schwefels. Kali und kohlens. Ammoniak umwandeln müssen.

Auf eine ähnliche Weise erklären sich die Wechselzersetzungen der Metallsalze. Die thermochemischen Beobachtungen des Vf's. ergeben z. B., dass sich schwefels. und salpetersaures Eisenoxyd bei Gegenwart von Wasser u. essigs. Natron fast vollständig in schwefels. Natron, resp. salpeters. Natron und essigs. Eisen umsetzen. Diese Reaction ist eine Folge des partiellen Zersetzungszustandes, in welchem sich die aufgelösten Eisensalze befinden. Aus dieser partiellen Zersetzung nämlich resultirt zunächst eine gewisse Menge freier Schwefelsäure oder Salpetersäure, welche eine äquivalente Menge Essigsäure aus dem Natronsalze vollständig verdrängt; dieser neue Gleichgewichtszustand aber kann nicht bestehen bleiben, weil das Wasser abermals zersetzend auf das Eisensalz einwirkt u. s. f. Gleiche Betrachtungen würden sich für die Sulphate, Nitrate, Chlorüre des Zinks, Kupfers und Bleies gegen alkalische Acetate anstellen lassen.

Alle diese Umsetzungen sind eine nothwendige Folge der Entstehung desjenigen Salzes, welches unter den möglichen Salzen bei seiner Entstehung die meiste Wärme entbindet, u. nach demselben Gesetze regelt sich auch die Einwirkung freier Säuren auf gelöste Salze. Wenn dasjenige Salz, welches die meiste Wärme entwickelt, bei Gegenwart von Wasser beständig ist, so ist seine Bildung vollständig, wie es z. B. bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auf Carbonate oder Acetate dargethan ist. Wenn jenes Salz dagegen unter dem Einflusse des Wassers eine partielle Zersetzung erleidet, wie z. B. bei den sauren Sulphaten, so ist seine Bildung limitirt, und zwar ganz entsprechend dem Grade der Stabilität eines solchen Salzes. Hiermit ist also ein für alle Salzlösungen gültiges Gesetz aufgestellt, welches zu dem Schlusse führt: Bei jeder chemischen Veränderung, die unter der Mitwirkung einer fremden Energie erfolgt, strebt immer derjenige Körper oder dasjenige System von Körpern zu entstehen, welches die meiste Wärme entwickelt. (C. r. 76. 94.)

3. Anorganische Chemie.

Loth. Meyer, Zur *Systematik der anorganischen Chemie.* (Ber. Chem. Ges. 6. 101.)

H. Fudakowski, Zur Lehre von dem *Activwerden des Sauerstoffes* bei langsamen Oxydationen. Wird Petroleumbenzin in einem geräumigen, nur zum kleinen Theile damit gefüllten Gefässe, unter häufigem Oeffnen und Schütteln einige Tage bei Sommertemperatur der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt, so wirkt es oxydirend und die dar-

über stehende Luft giebt Ozonreactionen. Im diffusen Tageslichte, ja sogar in einem dunklen Raume und bei niedriger Temperatur erlangt es auch diese Eigenschaft, allein es bedarf dann einer viel längeren Zeit. Die langsame Verdunstung scheint also dabei die Hauptrolle zu spielen. Es folgt nun eine nähere Beschreibung der oxydirenden Wirkung dieses activ gewordenen Benzins. (Ber. Chem. Ges. **6**. 106.)

G. Gustavson, Ueber die *Darstellung von Sulphurylchlorid*, SO_2Cl_2, aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorbor. Wenn man 1 Aeq. Chlorbor und 2 Aeq. Schwefelsäureanhydrid in Glasröhren einschmilzt und dieselben bei 120° ca. 8 Stunden erhitzt, so erhält man nach dem Oeffnen der Röhren durch Destillation des Productes eine Flüssigkeit, die nach nochmaliger Destillation fast vollständig bei 70—71° übergeht und mit Wasser zersetzt Schwefel- und Salzsäure liefert. Diese Flüssigkeit ist, wie die Analyse zeigt, SO_2Cl_2, und die Reaction dürfte somit nach folgender Gleichung verlaufen: $2BCl_3 + 4SO_3 = 3SO_2Cl + B_2O_3.SO_3$. Die zugleich gebildete Verbindung von Borsäure und Schwefelsäureanhydrid bleibt nach Abtreiben von SO_2Cl_2 in den Röhren als feste Masse zurück, welche mit Wasser heftig reagirt; dabei bildet sich krystallinische Borsäure und Schwefelsäure. Die Verbindung ist nicht analysirt worden; auf einem Platinbleche erhitzt, hinterlässt sie unter Ausstossen von Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid geschmolzenes Borsäureanhydrid. Es ist dem Vf. nicht gelungen, auf ähnliche Weise, indem er Brombor, BBr_3, auf Schwefelsäureanhydrid einwirken liess, Sulphurylbromid darzustellen. Als Reactionsproduct erhielt Vf. Brom, Schwefligsäuregas und die erwähnte Verbindung von Borsäure und Schwefelsäureanhydrid. Bei Einwirkung von Siliciumchlorid auf Schwefelsäureanhydrid hat Vf. $S_2O_5Cl_2$ erhalten. In kurzer Zeit hofft er über die Einwirkung von Aluminiumchlorid und Titanchlorid auf Schwefelsäureanhydrid berichten zu können. (Ber. Chem. Ges. **6**. 9.)

Melsens, Ueber *schweflige Säure* und *Chlorschwefelsäure*. *Verbindung von Chlor und Wasserstoff* in völliger Dunkelheit. Schon vor einigen Jahren hat Vf. Mittheilung gemacht über ein Verfahren zur Darstellung der Chlorschwefelsäure in beträchtlicher Menge, ohne Mitwirkung des directen Sonnenlichtes. Die Vereinigung beider gelingt in einem vom Tageslichte abgeschlossenen Raume, der nur durch eine monochromatische Laterne erleuchtet ist. Man braucht nur schweflige Säure und trocknes Chlor in Eisessigsäure zu leiten. Die Gegenwart dieses Körpers veranlasst die Entstehung der Chlorschwefelsäure, wobei zugleich Chloressigsäuren entstehen. Die Essigsäure wird langsam in zerstreutem Lichte durch Chlor angegriffen. (Alle Versuche, *Bromschwefelsäure* auf demselben Wege oder nach anderen Methoden darzustellen, misslangen.) Die Chlorschwefelsäure wird von den gleichzeitig entstehenden anderen Producten durch fractionirte Destillation getrennt.— Eine andere Methode zur Darstellung der Chlorschwefelsäure ohne Mitwirkung des directen Sonnenlichtes besteht darin, trocknes Chlor und trockne schweflige Säure nach einander von durch häufiges Waschen und Glühen im Chlorstrome gereinigten Kohlen absorbiren zu lassen. Die poröse Kohle wirkt jedenfalls, indem sie die Gase verdichtet. Bei der Absorption von Chlor durch Kohle steigt die Temperatur. Durch geeignete Abkühlung gelingt es indess nicht, die Kohle vollständig mit Chlor zu sättigen. Die verschiedenen Kohlensorten verhalten sich hier einigermaassen verschieden und dem Vf. sind einige Sorten begegnet, welche fast ihr gleiches Gewicht Chlor absorbirt haben. — Wenn man auf solche vollständig mit Chlor gesättigte Kohle reines, durch Phosphorsäureanhydrid getrocknetes Wasserstoffgas einwirken lässt, so entstehen selbst bei vollkommener Dunkelheit reichliche Mengen von Chlorwasserstoff. Zu gleicher Zeit entwickelt sich auch Chlor. Als man den Versuch mit etwa 50 Grm. ausführte, erniedrigte sich die Temperatur um 20°, so dass sich also hier die Verbrennung des Wasserstoffes durch Chlor nicht nur bei Abwesenheit von Licht, sondern auch unter Umständen vollzog, welche von einer Wärmeabsorption begleitet sind. Letztere ist eine Folge des Ueberganges des Chlors aus dem condensirten Zustande in den gasförmigen, und offenbar beträchtlicher, als die Entbindung von Wärme in Folge der Verbrennung des Wasserstoffes. — Bringt man Wasser auf mit Chlor gesättigte Kohle, so wird dasselbe rasch zersetzt, wobei sich Chlorwasserstoff und Kohlensäure bilden; ein Theil des Chlors wird frei und bei diesem Vorgange findet eine geringe Temperaturerhöhung Statt. Andere Producte ausser den genannten beiden Säuren, wie etwa Sauerstoffsäuren des Chlors oder organische Säuren, konnten nicht nachgewiesen werden. — Schliesslich erwähnt Vf. noch, dass er schon vor längerer Zeit die *Darstellung der schwefligen Säure* durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Schwefel praktisch verbessert hat. Er arbeitet entweder in gusseisernen Gefässen oder in Glasgefässen, in welchem Falle man, um die Unregelmässigkeit in der Entwickelung des Gases zu beseitigen, Bimssteinstücke hinzufügt. Unter Benutzung eines gusseisernen Gefässes von 12 Liter Inhalt war es leicht, sehr beträchtliche Mengen flüssiger schwefliger Säure darzustellen. Seine Versuche, den Siedepunkt derselben genau zu bestimmen, sind erfolglos geblieben. (C. r. **76**. 92.)

Is. Pierre erinnert in Bezug auf die Bemerkung von Melsens, betreffs der *Siedepunktsbestimmung der schwefligen Säure*, daran, dass er bereits vor 26 Jahren folgendes Verfahren beschrieben habe. Man bringt die flüssige Säure in ein dünnwandiges Probirglas, welches man mit einem doppelt durchbohrten Korke verschliesst. In der einen Durch-

bohrung beginnt das Sieden, welches indess, da hierbei Wärme latent wird, bald verlangsamt. Durch Wärmeaufnahme von aussen tritt wieder Beschleunigung ein, dann abermalige Verlangsamung etc. Während des Wechsels dieser Erscheinungen schwankt der Siedep. indess, wie Vf. angiebt, kaum innerhalb 0,2°. Man kann die Grenzen noch verengern, wenn man, um die Entstehung eines wässrigen Niederschlages auf dem Glase zu verhüten, dasselbe mit dünnem Flanell umgiebt. Der von dem Vf. auf diese Weise gefundene Siedepunkt beträgt, wie bekannt, —0,8°. (C. r. **76**. 214.)

Jul. Thomsen, Ueber die *Basicität und Constitution der Ueberjodsäure*. Vf. hat die Basicität der Ueberjodsäure in ähnlicher Weise durch Neutralisation zu bestimmen versucht, wie er es bei früheren Untersuchungen für einige dreissig Säuren durchgeführt hat. Es wurde eine verdünnte wässrige Lösung der Säure mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Wärmeentwickelung bestimmt. Es zeigte sich bald, dass ein Maximum der Wärmeentwickelung eintrat, wenn 2 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. der Säure reagirten. Die Hauptresultate der Untersuchung sind folgende: Das Molekül der Ueberjodsäure ist durch die Formel $H_4J_2\Theta_9.3H_2\Theta$ auszudrücken; die Säure ist vierbasisch und 10atomig. Die normalen Salze entsprechen den Formeln $R'_4J_2\Theta_9.3H_2\Theta$ und $R''_2J_2\Theta_9.3H_2\Theta$. Die Bestandtheile der 3 Mol. Wasser sind in diesen Salzen nur lose gebunden und lassen sich vollständig oder theilweise durch Erwärmung entfernen. Die Neutralisationswärme ist für das normale Kalisalz 4 × 13300c oder für jedes Molekül Kalihydrat gleich der für andere Säuren normalen Wärme. Es existiren drei Reihen von basischen Salzen, deren normale Formeln die folgenden sind:

einbasisch	$R''_3J_2\Theta_{10}.2H_2\Theta$	z. B.	$Pb_3J_2\Theta_{10}.2H_2\Theta$
zweibasisch	$R''_4J_2\Theta_{11}.H_2\Theta$	„	$Zn_4J_2\Theta_{11}.H_2\Theta$
dreibasisch	$R''_5J_2\Theta_{12}$	„	$Ba_5J_2\Theta_{12}$
	$R'_{10}J_2\Theta_{12}$	„	$Ag_{10}J_2\Theta_{12}$.

Basische Salze der Alkalien Kali u. Natron scheinen nicht im festen Zustande zu existiren, oder jedenfalls leicht von Wasser zersetzt zu werden. Bei der Reaction von Kalihydrat auf normales, in Wasser gelöstes Kalisalz ist die Wärmeentwickelung nur gering; für 6 Mol. Kalihydrat beträgt sie nur 10900c. Durch Reaction der Säure auf die normalen Salze oder auf eine für die Bildung von normalen Salzen nicht hinreichende Quantität Basis tritt eine Zersetzung des Säuremoleküls ein, indem sich 4 Mol. Wasser bilden, wodurch ein saures Salz von der Formel $R_2J_2\Theta_8$ entsteht. Diese Zersetzung des Moleküls ist von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet (etwa 16000c), so dass die zur Bildung des sauren Kalisalzes nöthigen 2 Mol. Kalihydrat nur 10300c entwickeln, während die normale Wärmemenge etwa 26000c betragen würde. (Ber. Chem. Ges. **6**. 2.)

A. Basarow, Ueber die *Constitution der Ueberjodsäure*. Vf. stimmt den Ansichten Thomsen's über die Verdoppelung der Formel $H_5J\Theta_6$ nicht bei. Er hält folgende Ansicht für die wahrscheinlichste. Die Ueberjodsäure ist eine Verbindung des siebenatomigen Jodes mit einem Atom Sauerstoff und 5 Gruppen Hydroxyl. Ihre Molecularformel ist $H_5J\Theta_6$, ihre Structurformel $(H\Theta)_5J\Theta$. Von den 5 Hydroxylgruppen sind nur 2 Säurehydroxyle, die anderen 3 haben die Eigenschaften von Alkoholhydroxylen. Die Ueberjodsäure ist also fünfatomig, zweibasisch. Der Unterschied der Hydroxylgruppen kann durch folgende Formel ausgedrückt werden: $(H\Theta)_2J\Theta(\Theta H)_3$. In den normalen Salzen sind also 2K, 2Ag etc. enthalten, bei ihrer Bildung entsteht die grösste Wärmeentwickelung. Aber auch die übrigen 3 Atome Wasserstoff können durch Metalle substituirt werden, ebenso wie der Alkoholwasserstoff derjenigen organischen Säuren, für welche die Atomigkeit grösser ist als die Basicität. Die Zersetzbarkeit dieser basischen Salze durch Wasser würde wiederum an die Eigenschaften der Alkoholate erinnern. Saure Salze kann die Ueberjods., wie es scheint, nicht bilden. Bei den Bedingungen ihres Entstehens erfolgt eine merkwürdige Zersetzung der Ueberjodsäure. Unter bedeutender Wärmeabsorption scheiden 2 Mol. $H_2\Theta$ aus und es entsteht das Salz einer Säure $(H\Theta)J\Theta_3$, welche zu der Ueberjodsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Metaphosphorsäure zur Orthophosphorsäure, und welche man deshalb *Metaüberjodsäure* nennen könnte. Beim Erhitzen der neutralen überjods. Salze erfolgt eine ähnliche Zersetzung. Das Silbersalz, $(Ag\Theta)_2J\Theta(\Theta H)_3$, verliert schon unter 100° 1 Mol. $H_2\Theta$ und geht in $(Ag\Theta)_2J\Theta_2(\Theta H)$ über, aus welchem bei 200°, durch Ausscheidung von $H_2\Theta$ aus 2 Mol. $(Ag\Theta)_2J\Theta_2(\Theta H)$, das Salz einer Säure, $\left.\begin{matrix}(H\Theta)_2J\Theta_2\\(H\Theta)_2J\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$ entsteht, welche man als *Pyroüberjodsäure* bezeichnen könnte. In allen diesen Verbindungen ist das Jod siebenatomig. Gegen diese Ansicht werden die Anhänger der constanten Valenz Vieles einzuwenden haben. Vf. glaubt aber, dass wir unsere theoretischen Vorstellungen den Thatsachen anpassen müssen, und nicht umgekehrt. Die Annahme der Mehratomigkeit der Haloide ist, wie die ganze Atomigkeitslehre, nur ein Ausdruck nicht wegzuleugnender Thatsachen (Kämmerer, C.-Bl. 1870. 87). Vielen wird auch die Annahme der verschiedenen Bedeutung der Hydroxyle, die alle mit demselben Atom J verbunden sind, unannehmbar erscheinen. Wenn man aber von der Ansicht ausgeht, dass die Elemente zusammengesetzte

Körper sind, und ihre Eigenschaften mit den Eigenschaften zusammengesetzter Gruppen und Radicale vergleicht, so erscheint die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten polyvalenter Atome nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich. (Ber. Ch. Ges. 6. 92.)

Arm. Gautier, Ueber einige Verbindungen, in denen der *Phosphor* in einem *allotropen*, dem amorphen ähnlichen *Zustande* zu existiren scheint. Unter den Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff und Sauerstoff befinden sich einige, deren Zusammensetzung, ja selbst deren Existenz zweifelhaft ist, z. B. das Phosphorsuperoxyd, P_4O, die phosphorige Säure, P_2O_3, die Phosphorwasserstoffe, P_2H_2 und P_2H. Eine Ursache hiervon liegt in dem amorphen Zustande dieser Körper und die Entdeckung des rothen Phosphors hat nicht wenig zu der Annahme beigetragen, dass viele dieser an Phosphor sehr reichen Körper nichts anderes als amorpher Phosphor in unreinem Zustande sind. Die Analogie in den physikalischen Eigenschaften mancher Verbindungen dieser Art mit dem Phosphor, die Unlöslichkeit, die Schwierigkeit, sie in chemische Verbindung zu bringen, haben zur Unterstützung jener Annahme gedient. Vf. glaubt die Existenz einer Reihe von Verbindungen darthun zu können, von denen einige bisher als amorpher Phosphor gegolten haben, die aber in Wirklichkeit Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, eine grosse Beständigkeit besitzen und ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zu Folge den Phosphor in einem ähnlichen allotropen Zustande zu enthalten scheinen, wie der rothe Phosphor selbst, d. h. es haben sich eine gewisse Zahl von Phosphoratomen mit einander verbunden. Dadurch gehen Theile ihrer Constitutionswärme verloren und treten nun wie der Kohlenstoff in den organischen Verbindungen als ein einfaches Atom auf. In der vorliegenden Notiz beschränkt sich Vf. darauf, eine Verbindung zu beschreiben, welche durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf phosphorige Säure entsteht. Wenn man in einer zugeschmolzenen Röhre krystallisirbare phosphorige Säure mit ihrem 5—6fachen Gewichte Phosphorchlorür auf 170° erhitzt, so erhält man bald eine rothbraune Masse. Beim Oeffnen der Röhre entwickelt sich viel Chlorwasserstoff. Die rothe Masse giebt durch Behandlung mit Wasser eine Lösung von phosphoriger Säure und Pyrophosphorsäure, und auf dem Filter bleibt ein ziegelrothes Pulver, welches nichts anderes als rother Phosphor ist. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $3PCl_3 + 7PH_3O_3 = 4P + 3P_2H_4O_7 + 9HCl$. Wenn man aber dasselbe Gemisch auf 79° erhitzt, so tritt eine andere Reaction ein. Auch hier entwickelt sich Chlorwasserstoff und Pyrophosphorsäure entsteht. Aber allmälig scheidet sich eine lebhaft gelb gefärbte Verbindung ab, welche man isolirt erhält, wenn man zuerst das überschüssige Phosphorchlorür abdestillirt, den Rückstand dann auf —10° abkühlt, mit Eiswasser versetzt und das ganze auf ein Filter bringt; durch Auswaschen und Trocknen, zuerst im Vacuum, dann bei 140° in einem Strome von Kohlensäure, erhält man ein gelbes Pulver, welches der Analyse zu Folge die Zusammensetzung P_4HO besitzt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $11PCl_3 + 27PH_3O_3 = 4P_4HO + 11P_2H_4O_7 + 33HCl$. Erhöht man die Temperatur der Reaction auf 80°, so wird das Product mehr orangegelb und bei 100° mischt sich amorper Phosphor bei.

Die Verbindung P_4HO besitzt eine schöne gelbe Farbe, ist amorph, an trockner Luft unveränderlich, oxydirt sich aber an feuchter Luft langsam unter Entwicklung eines schwachen Knoblauchgeruches; sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Terpentinöl selbst bei 150°, Glycerin, Essigsäure, phosphoriger Säure, Phosphorchlorür und Antimonchlorid. Uebrigens ist sie sehr beständig, da man sie auf 240—250° in trockner Kohlensäure erhitzen kann, ohne dass sie merklich an Gewicht verliert. Bei 265° giebt sie Phosphorwasserstoff und etwas gewöhnlichen Phosphor ab, aber erst bei 350 oder 360° destilliren reichlichere Mengen Phosphor über, während ein sauerstoffhaltiger Rückstand bleibt, der das Glas angreift. An der Luft erhitzt, verbrennt die Verbindung langsam mit Flamme. Mit Kupferoxyd gemischt, entzündet sie sich durch Schlag ohne Detonation; mit chlors. Kali gemischt, explodirt sie auf Schlag. In der Kälte wird sie durch verdünnte Säuren nicht angegriffen; mit conc. Salpeters. entzündet sie sich u. brennt mit lebhaftem Glanze, mit conc. Schwefelsäure tritt erst bei 200° Entwicklung von schwefliger Säure ein. Durch Wasser wird sie bei 170° leicht zersetzt unter Entstehung von reinem Phosphorwasserstoffe PH_3, phosphoriger und unterphosphoriger Säure; etwas oberhalb dieser Temperatur entsteht Phosphorsäure und eine Spur Wasserstoff: $2P_4HO + 11H_2O = 5PH_3O_3 + PH_3O_2 + 2PH_3$. Sehr verdünnte Alkalien wirken auf P_4HO ein; 2proc. Natronlauge giebt nach mehreren Wochen eine Mischung von Phosphorwasserstoff PH_3 u. überschüssigem Wasserstoffe; in der Lösung findet man Phosphat und Hyposulphit, und ausserdem hat sich ein unlöslicher brauner Körper abgeschieden, welcher, feuchter Luft ausgesetzt, wieder in die ursprüngliche Verbindung überzugehen scheint. Ob dieser Körper amorpher Phosphor oder eine andere Substanz ist, will Vf. jetzt noch nicht entscheiden. Mit der Zeit verschwindet dieser Körper mehr und mehr und das Endresultat der Reaction entspricht der Gleichung: $P_4HO + 11H_2O = PH_3O_2 + 2PH_3O_5 + 11N$. Ammoniakgas verbindet sich in der Kälte lebhaft mit dem Körper P_4HO und giebt mit ihm ein Additionsproduct, welches in der Wärme allmälig das Ammoniak wieder abgiebt und durch Salzsäure in P_4HO zurückverwandelt wird. — Le Verrier hat im J. 1837 einen Körper beschrieben, dem er den Namen Phosphorsuboxyd u.

die Formel P_4O ertheilte. Derselbe entsteht, wenn man Phosphor unter einer Schicht von Phosphorchlorür stehen lässt, und wird als das Product einer langsamen Oxydation des Phosphors durch das Phosphorchlorür angesehen. Es entsteht bald eine krystallinische Verbindung, welche LeVerrier phosphors. Phosphoroxyd nennt. Diese scheidet beim Sieden den Körper P_4O ab. Vf. hat dieselben Erscheinungen bei der Einwirkung von phosphoriger Säure auf Phosphorchlorür beobachtet; übrigens zeigt das Phosphorsuboxyd LeVerrier's alle Eigenschaften des Körpers P_4HO und Vf. ist deshalb der Meinung, dass jenes nicht durch eine langsame Oxydation des Phosphors, sondern durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf phosphorige Säure, welche ihrerseits das Product der Einwirkung feuchter Luft auf Phosphorchlorür ist, entsteht. Dass die vom Vf. beschriebene Verbindung Wasserstoff enthält, folgt erstens aus den Analysen des bei 100, 140 und 240° getrockneten Productes und zweitens aus der Phosphorwasserstoffentwickelung, welche bei 265° eintritt. Um indess noch einen weiteren Beweis für die Existenz des Wasserstoffes zu gewinnen, wurde der wohl getrocknete Körper mit seinem 5—6 fachen Gewichte kohlens. Natron, welches vorher einer starken Rothglühhitze ausgesetzt war, gemengt, dann erhitzt und das entweichende Gas aufgefangen. Dasselbe bestand aus Kohlensäure, Kohlenoxyd u. $^4/_5$ des durch das Kohlenoxyd angezeigten Wasserstoffes im Zustande von Phosphorwasserstoff: $3P_4HO + 3CO_3Na_2 = 2PO_4Na_3 + PH_3 + CO_2 + 2CO + 9P$. Hiernach darf der Wasserstoffgehalt der Verbindung nicht in Zweifel gezogen werden. Dass übrigens der Körper P_4HO nicht etwa ein Gemenge von amorphem Phosphor ist, ergiebt sich aus den übereinstimmenden Resultaten der Analysen und daraus, dass sehr verdünnte Natronlauge den Körper in der Kälte ohne Rückstand löst, während selbst eine 10 Mal concentrirtere Lösung auf amorphen Phosphor ohne Einwirkung ist. Vf. wird über diesen Gegenstand, sowie über einige ähnliche Verbindungen, u. A. auch über einen durch Einwirkung von Wasser auf Zweifach-Jodphosphor erhaltenen Körper, bald weitere Mittheilungen machen.

Vf. hat diese Versuche fortgesetzt und ist zur Auffindung einer zweiten Verbindung gekommen, welche der oben beschriebenen P_4HO in ihren physikalischen Eigenschaften und ihrem allgemeinen Verhalten ganz ähnlich ist, von derselben aber um PH_3 differirt. Man hat schon vor langer Zeit beobachtet, dass, wenn man Phosphordijodid mit Wasser behandelt, nicht selten unter Phosphorwasserstoffentwickelung ein orangegelbes unlösliches Pulver entsteht. Dieser Körper wurde bald als amorpher Phosphor, bald als fester Wasserstoff erhalten. Er entsteht nicht immer. Wenn man dem Dijodide das Wasser allmälig zusetzt, so entsteht, vorausgesetzt, dass die dabei stattfindende Erwärmung genügend ist, ein Gemenge von Jodwasserstoffsäure, phosphoriger und unterphosphoriger Säure nach $2PJ_2 + 5H_2O = 4HJ + PH_3O_3 + PH_3O_2$. Anders verläuft die Reaction, wenn man rasch eine grössere Menge Wasser hinzufügt. In diesem Falle treten gelbe krystallinische oder amorphe Körper auf. Zuerst entsteht eine citronengelbe Flüssigkeit, aus welcher sich bald gelbe Flocken abscheiden. Vf. analysirte diesen Körper und fand für ihn die Formel P_5H_2O. Die Flüssigkeit, aus der sich die Flocken abgeschieden haben, ist ein Gemenge von phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure u. Jodwasserstoffsäure: $12PJ_2 + 24H_2O = P_5H_2O + 3PH_3O_3 + 3PH_3O_4 + PH_3O_2 + 24HJ$. Wenn bei der Reaction Wärme angewendet wird, so entwickelt sich auch Phosphorwasserstoff, was darauf hindeutet, dass der Körper P_5H_2O in dem Augenblicke seiner Entstehung partielle Zersetzung erleidet, welche übrigens direct und vollständig bewirkt werden kann, indem man den Körper einige Stunden lang mit Wasser auf 170° erhitzt: $P_5H_2O + 6H_2O = PH_3O_3 + 2PH_3O_2 + 2PH_3$. Der neue Körper ist amorph, rein gelb, geschmack- und geruchlos u. in allen Lösungsmitteln unlöslich. In feuchtem Zustande oxydirt er sich an der Luft langsam; im trocknen dagegen selbst bei 100° nicht, oder sehr schwer. Durch gewöhnliche Salpetersäure wird er, besonders in der Wärme, so heftig oxydirt, dass die dabei auftretenden Gase glühend werden und nicht selten gefährliche Explosionen erfolgen. Durch Schwefelsäure wird er oxydirt, wobei schweflige Säure auftritt, mit chlors. Kali gemengt, detonirt er auf Schlag; mit Kupferoxyd erwärmt, brennt er ruhig. In einem Strome trockner Kohlensäure giebt er bei 135° Phosphorwasserstoff. Bei höherer Temperatur nimmt die Gasmenge zuerst zu und darauf bis 275° wieder ab; bei dieser Temperatur giebt der Rückstand weder Phosphorwasserstoff, noch Phosphordampf. Erst bei 350° destillirt er wie gewöhnlicher Phosphor über. (Der auf diese Weise aus dem Körper P_5H_2O durch Phosphorwasserstoffverlust entstehende Rückstand, welcher nach dem eben Gesagten bis auf 325° unzersetzt erhitzt werden kann, enthält noch Wasserstoff. Die Analyse ergab Zahlen, welche annähernd mit der Formel $P_{13}H_2O_3$ übereinstimmen. Nimmt man die Existenz einer solchen Verbindung wirklich an, so würde dieselbe nach der Gleichung $3P_5H_2O = 2PH_3 + P_{13}H_2O_3$ entstehen. (Ob dieser Körper $P_{13}H_2O_3$ nun eine chemische Verbindung oder nur ein Gemenge von 3 Mol. P_4HO u. 1 Atom Phosphor ist, will Vf. nicht entscheiden, doch neigt er sich der ersten Annahme zu.) Nicht oxydirende Säuren verändern den Körper P_5H_2O nicht, wohl aber Alkalien, selbst verdünnte: Diese zersetzen ihn nach der Gleichung $P_5H_2O + 5KHO + 4H_2O = PH_3 + 3H_2 + 3PH_2KO_2 + PHK_2O_4$. Ammoniak giebt eine braune Verbindung, welche, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, leicht wieder in den ursprünglichen Körper P_5H_2O übergeht.

Treibt man durch einen Strom trockner Luft bei 35° das überschüssige Ammoniak aus, so bleibt eine Verbindung, welche annähernd der Formel $P_5H_3O,2NH_3$ entspricht; diese zersetzt sich in höherer Temperatur ohne Regeneration von P_5H_3O. Der Körper P_5H_3O stimmt in seinem ganzen Verhalten mit dem von Thenard beschriebenen festen Phosphorwasserstoffe P_2H überein, welcher auch nach Rüdorff durch Behandeln von Zweifach-Jodphosphor mit Wasser erhalten werden soll (C.-Bl. 1866. 1008). Nach dem Vf. ist dies nicht der Fall; denn die Formel P_2H verlangt 98,4 Phosphor, während die Analyse des Vf's. nur 90,04 und 89,32 P ergeben hat; auch hinterlässt PH_2 beim Glühen keinen sauerstoffhaltigen Rückstand und giebt mit Kupferoxyd heftige Explosionen. (C. r. **76**. 49. 173.)

C. **Rammelsberg**, Ueber *selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus Jodphosphonium*. Das aus Jodphosphonium mittels Kalilauge erhaltene wasserstofffreie Gas wird für nicht selbstentzündlich gehalten. Vf. hat indessen bemerkt, dass es im Verlaufe der Entwickelung auch selbstentzündlich auftritt und erinnert an eine ähnliche Beobachtung H. Rose's (Pogg. Ann. **24**. 345). Es ist dies wieder eine Stütze für die von diesem Chemiker aufgestellte Ansicht über die Natur des Gases, wie denn überhaupt viele Thatsachen sich mit den Angaben P. Thenard's über die Ursache der Selbstentzündlichkeit gar nicht vereinigen lassen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 88.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

A. Cahours, Ueber das *Nitropropan*. Diese schon von V. Meyer und Rilliet (C.-Bl. 1873. 146) beschriebene Verbindung hat Vf. auf demselben Wege wie diese erhalten. Er beschreibt es als eine farblose, sehr bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit und nur wenig schwerer als letzteres, was mit den Angaben von Meyer und Rilliet übereinstimmt. Siedep. 125—128° (M. und R. 122—127°). Das Nitropropan geht durch nascirenden Wasserstoff in Propylamin über und seine Natriumverbindung $C_6H_6Na(NO_4)$, mit einer Lösung von Jodjodkalium zusammengebracht, entfärbt letztere, wobei sich wahrscheinlich die Verbindung $C_6H_6J(NO_4)$ bildet. (C. r. **76**. 138.)

A. Cahours, Ueber *Derivate des Propyls*. Aus normalem Propylalkohol hat Vf. folgende Verbindungen gewonnen. *Schwefelpropyl*. Dies wird erhalten, wenn man Propyljodür oder Chlorür in geschlossenen Röhren auf eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium einwirken lässt. Die Reaction beginnt sogleich nach der Mischung und ist nach einer mehrstündigen Erhitzung im Wasserbade vollendet. Das gereinigte Product siedet zwischen 130 und 135° und hat bei 17° die Dichte von 0,814. Mit Propyljodür verbindet es sich direct zu einem Jodsulphin, $S_2(C_6H_7)_3J$. Dieses, nach einander mit Silberoxyd, Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid behandelt, giebt ein orangegelbes, gut krystallisirendes Chloroplatinat, $S_2(C_6H_7)_3Cl, PtCl_2$. — Das Propyljodür giebt in Berührung mit Schwefelmethyl und Schwefeläthyl analoge Verbindungen von der Formel $S_2(C_2H_3)_2(C_6H_7)J$ und $S_2(C_4H_5)_2(C_6H_7)J$, und aus diesen entstehen wieder die analogen Chloroplatinate: $S_2(C_2H_3)_2(C_6H_7)Cl, PtCl_2$ und $S_2(C_4H_5)_2(C_6H_7)Cl, PtCl_2$. — Umgekehrt erhält man durch Einwirkung von Methyljodür u. Aethyljodür auf Schwefelpropyl Verbindungen, die den genannten analog sind.

Mercurpropyl, $(C_6H_7)_2Hg$. Lässt man nach der Methode von Frankland und Duppa auf ein Gemenge von Propyljodür und Essigäther Natriumamalgam einwirken, so erhält man eine teigige Masse, welche, mit verdünnter Kalilauge behandelt, ein schweres Oel giebt, aus dem man durch Rectification das Mercurpropyl erhält. Sein Geruch ist bei gewöhnlicher Temperatur schwach, beim Erhitzen aber sehr durchdringend; es ist fast ganz unlöslich in Wasser, viel leichter löslich in Alkohol und sehr leicht in Aether; Dichte 1,24 bei 16°; Siedep. 189—191°. Jod und Brom wirken sehr energisch darauf ein und Zink verdrängt bei 100—120° das Quecksilber, indem es *Zinkpropyl* giebt. Dasselbe Product erhält man, wenn man Propylchlorür auf eine Legirung von Zink und Natrium einwirken lässt. Aluminium, in dünnen Blättchen mit dem Mercurpropyl in geschlossenen Röhren auf 120° erhitzt, scheidet metallisches Quecksilber aus. Die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit in einer Wasserstoffatmosphäre destillirt, geht bei 240—245° über, das Destillat bildet an der Luft einen dicken Rauch und zersetzt sich in Berührung mit Wasser, indem es reichliche Mengen eines brennbaren Gases entwickelt und im Rückstande gallertartige Thonerde hinterlässt. Hiernach ist es unzweifelhaft, dass sich *Aluminiumpropyl* gebildet hat, ähnlich, wie sich durch Einwirkung von Aluminium auf Mercuräthyl Aluminiumäthyl bildet. *Stannpropyle* Wenn man Stanniol, oder besser eine Legirung von Zinn und Natrium (mit 6 p. c. Natrium) auf Propyljodür bei 110—120° in geschlossenen Röhren einwirken lässt, nach vollendeter Reaction den Inhalt der Röhren mit Aether erschöpft, filtrirt, im Wasserbade den Aether verjagt und nachher destillirt, so erhält man nach nochmaliger Rectification ein zwischen 269 und 270° siedendes Product von der Formel $Sn(C_6H_7)_3J$, welches hiernach das Jodür des Tristannpropyls ist; es hat das spec. Gew. 1,692 bei 16°. Es bildet eine

farblose, durchdringend riechende, stark zu Thränen reizende und die Haut angreifende Flüssigkeit. Durch Destillation mit einer sehr conc. Kalilösung erhält man Tristannoxydhydrat, $Sn(C_6H_7)_3O,HO$, welches ursprünglich ein dickes Oel bildet, dann aber zu Krystallen erstarrt. Ueber Barythydrat destillirt, verlieren diese Krystalle ihr Wasser, werden ölig und gehen in *Tristannpropyloxyd*, $Sn_2(C_3H_7)_6O_2$, über, welches, mit Wasser in Berührung gebracht, sein Hydratwasser wieder aufnimmt. Dieses Oxyd bildet mit Schwefelsäure ein in Wasser wenig lösliches, in Alkohol leichter lösliches Salz, welches sich aus dieser Lösung in Form schöner Prismen abscheidet. Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure etc. geben prächtig krystallisirende Verbindungen, welche die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Salzen des Tristannmethyls und Tristannäthyls besitzen. Erhitzt man endlich ein Gemenge von Tristannpropyljodür und Cyansilber in zugeschmolzenen Röhren, so sublimiren dünne farblose Nadeln von Tristannpropylcyanür. — Das Zinn tritt in allen diesen Verbindungen vieratomig auf. (C. r. **76**. 133.)

Prunier, Ueber die *Polypropylene.* Diese Kohlenwasserstoffe entstehen, wenn man auf Propylenchlorüre nascirenden Wasserstoff einwirken lässt. Vf. führte diesen Versuch in der Absicht aus, aus Brompropylen (138—143°) Propylen zu regeneriren, und er wandte dabei sowohl Zink und Salzsäure, als auch Zink und Essigsäure und Natriumamalgam an. In der That wird hierbei ein Theil des Propylens regenerirt. Allein bei Anwendung von Essigsäure blieb die Ausbeute bedeutend hinter der theoretischen Menge zurück. Ueberdies stieg die Temperatur bedeutend. Um die Ursachen des Verlustes aufzufinden, untersuchte man das Reactionsproduct genauer und gewann eine ziemliche Menge einer dickflüssigen Substanz, welche ein wenig schwerer als Wasser war und einen durchdringenden, an unreinen Methylalkohol erinnernden Geruch besass. Nach sorgfältigem Trocknen wurde diese Flüssigkeit von Brom lebhaft angegriffen und verwandelte sich in ein dickflüssiges, theilweise krystallisirbares Product. Dasselbe wurde fractionirt. Hierdurch erhielt man eine zwischen 70 und 80° siedende, leicht bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit und ausserdem noch ein anderes, zwischen 330 und 340° siedendes, fast farbloses dickflüssiges Product. Letzteres betrug dem Volumen nach ungefähr $^1/_5$ des Rohproductes. Es ergab bei der Analyse Zahlen für die Formel $C_{2n}H_{2n}$ und aus der Art seiner Entstehung ergiebt sich, dass der Körper ein Polymeres des Propylens ist und dass demnach bei der Reduction des Propylenbromürs polymere Propylene auftreten. Der bei etwa 70° flüchtige Kohlenwasserstoff ist wahrscheinlich ein Dipropylen, $(C_6H_6)_2$, wogegen das andere, höher siedende Product, welches analysirt wurde, Hexapropylen sein dürfte. Zu derselben Reihe von Körpern, wie die genannten, gehören das von Berthelot entdeckte Tetrapropylen und Pentapropylen, welche durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Propylen erhalten wurden. — Der über 350° flüchtige Antheil des Rohproductes enthält Körper von noch höherer Condensation. (C. r. **76**. 98.)

H. Hübner, *Chloral* und *Acetonitril.* Vf. hat früher in Gemeinschaft mit G. Schreiber eine Arbeit über das Atomgewicht der Fumar- und Maleïnsäure veröffentlicht und dabei auch über die Einwirkung von Acetonitril auf Chloral Mittheilung gemacht (C.-Bl. 1872. 565). Für die dabei erhaltene krystallisirte Verbindung, deren Analyse grosse Schwierigkeiten machte, wurde eine falsche Formel aufgestellt. Neuere Versuche haben die Vermuthung ziemlich sicher gemacht, dass hier eine ähnliche Verbindung vorliegt wie die, welche Baeyer durch Einwirkung von Chloral auf Benzol und Schwefelsäure erhalten hat ($C[C_6H_5]_2H.CCl_3$, siehe weiter unten). Die Reaction zwischen Acetonitril und Chloral ist folgende:

$$\text{I. } 2CH_3.CN + CHO.CCl_3 = CH(CH_2.CN)_2.CCl_3 + H_2O.$$
$$\text{II. } CH(CH_2.CN)_2.CCl_3 + 2H_2O = CH(CH_2.CONH_2)_2CCl_3.$$

Dieses so entstandene Amid einer zweibasischen gechlorten Säure ist die früher beschriebene Verbindung. Es ist dem Vf. nicht unwahrscheinlich, dass die Verbindung, welche Meyer und Dulk durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chloral erhalten haben (C.-Bl. 1872. 84), die zu dem genannten Amide gehörige Säure eine Iso-Adipinsäure ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 109.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Th. Zincke, Ueber eine *neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe* (Forts.). Vf. hat die bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzol und Benzylchlorid neben dem *Benzylbenzol* (Diphenylmethan) noch entstehenden Kohlenwasserstoffe isolirt und genauer untersucht. Es gelang ihm, aus dem Rohproducte der Reaction, nachdem alles Benzylbenzol abdestillirt war, noch zwei Kohlenwasserstoffe darzustellen. Der eine Kohlenwasserstoff (I) krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen flachen, stark glänzenden Blättchen; aus verdünnten heissen Lösungen erhält man grosse durchsichtige Blätter oder dünne, meist schiefwinkelige Tafeln. Eine alkoholisch-ätherische Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten unregelmässig begrenzte, concentrisch gehäufte Täfelchen. In

heissem Alkohol ist der Kohlenwasserstoff leicht löslich, in kaltem sehr wenig; eine heisse, nicht zu verdünnte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Breie von feinen Blättchen; Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen ihn leicht; etwas weniger lösend wirkt Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 86°, der geschmolzene Kohlenwasserstoff erstarrt beim langsamen Abkühlen nicht krystallinisch, sondern bleibt völlig durchsichtig; bei der Berührung mit einem festen Körper oder bei schwachem Erwärmen tritt sofort Krystallisation ein. Der Erstarrungspunkt liegt bei etwa 78°. Mit Pikrinsäure geht er keine Verbindung ein. — Der zweite Kohlenwasserstoff (II) krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in langen schmalen flachen Nadeln, welche schönen Seidenglanz zeigen. Er ist in den oben genannten Lösungsmitteln bei Weitem löslicher als der Kohlenwasserstoff I, schmilzt bei 78° und erstarrt bei 68°. Langsam abgekühlt, erstarrt er zu einer klaren amorphen Masse, welche bei der Berührung krystallinische Structur annimmt. Mit Pikrinsäure geht er ebenfalls keine Verbindung ein. Die Analyse der beiden Körper gab gut stimmende Zahlen, aus denen sich jedoch mit Sicherheit keine Formel berechnen lässt, weil die hier in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe in ihrer procentischen Zusammensetzung sehr wenig von einander abweichen; erst das Studium der Derivate, besonders der Oxydationsproducte, kann hierüber entscheiden. Vf. hält beide für isomere *Dibenzylbenzole*, $\Theta_{20}H_{18}$, doch kann immerhin der eine ein *Tribenzylbenzol*, $\Theta_{27}H_{24}$, sein. Beide Verbindungen müssen als normale Producte der Reaction angesehen werden; verliert der Benzolkern 1 At. Wasserstoff und tritt an dessen Stelle 1 $\Theta_6H_5—\Theta H_2$, so wird Benzylbenzol gebildet, findet dieselbe Reaction gleichzeitig an 2 oder 3 Wasserstoffatomen Statt, so entsteht Di- oder Tribenzylbenzol. Möglich wäre es aber auch, dass schon entstandenes Benzylbenzol Veranlassung zur Bildung weiterer Producte giebt, sich also dem Benzol analog verhält. Geht eins der im Benzylbenzol, $\Theta_6H_5—\Theta H_2—\Theta_6H_5$ enthaltenen Phenyle die Reaction ein, so erhält man Dibenzylbenzol:

$$\Theta_6H_5—\Theta H_2—\Theta_6H_4—\Theta H_2—\Theta_6H_5;$$

nehmen aber beide daran Theil, so entsteht ein mit dem Tribenzylbenzol isomerer Kohlenwasserstoff:

$$\Theta_6H_5—\Theta H_2—C_6H_4—\Theta H_2—\Theta_6H_4—\Theta H_2—\Theta_6H_5.$$

Bei der Oxydation mit Chromsäure werden wahrscheinlich sämmtliche ΘH_2 in eben so viel $\Theta\Theta$ verwandelt werden, u. die Zusammensetzung der entstehenden Ketone wird die Moleculargrösse des betreffenden Kohlenwasserstoffes erkennen lassen. (Ber. Chem. Ges. **6.** 119.)

Jungfleisch, Ueber die Existenz zweier *Pentachlorbenzole*. Vf. sucht seine Ansicht über diesen Gegenstand der von Ladenburg gegebenen Kritik gegenüber aufrecht zu erhalten. (Bull. Soc. Chim. **18.** 531.)

Ladenburg, Ueber die *Pentachlorbenzole*. Vf. hat zwei von Otto selbst herrührende als Pentachlorbenzole bezeichnete Substanzen, die er durch die Vermittelung von Hofmann und Limpricht erhalten hat, analysirt und gefunden, dass dieselben fast reines Hexachlorbenzol waren. Hierdurch scheint die Unrichtigkeit der Otto'schen Angaben dargethan zu sein. Um auch über die von Jungfleisch gemachten Angaben in's Reine zu kommen, hat er diesen um ein Präparat gebeten, ohne dasselbe bis jetzt erhalten zu haben. Uebrigens hält er die von Jungfleisch (siehe d. vor. Notiz) gemachten Einwürfe nicht für berechtigt, da dieser ihn Dinge sagen lässt, die er nicht gesagt, ferner aus seinen Worten Schlussfolgerungen zieht, welche damit nicht im Zusammenhange stehen und ihn endlich eines Irrthumes zeiht, den er nicht begangen hat. Demgemäss hält Vf. auch jetzt noch die in seiner ersten Notiz ausgesprochenen Ansichten aufrecht, nämlich, dass die bisher bekannten Thatsachen nicht ausreichen, um alle Gründe gegen die Existenz des zweiten Pentachlorbenzols zu beseitigen. (Ber. Chem. Ges. **6.** 32.)

B. Aronheim, *Synthese des Naphtalins*. In seiner letzten Notiz über die Synthese des Phenylbutylens (C.-Bl. 1873. 149.) hat Vf. auch der Bromverbindung des letzteren, $\Theta_{10}H_{12}Br_2$, gedacht. Leitet man dieses Bromür in Dampfform über schwach rothglühenden Aetzkalk, so erhält man fast quantitativ ein ölförmiges, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Product, welches Naphtalin ist. Die Reaction verläuft demnach glatt nach $\Theta_{10}H_{12}Br_2—2\,HBr—H_2 = \Theta_{10}H_8$. Das entweichende Gas wurde als Wasserstoffgas erkannt. — Mit alkoholischem Kali wird aus dem Phenylbutylenbromür ebenfalls Brom abgespalten, doch nach der Gleichung $\Theta_{10}H_{12}Br_2—2\,HBr = \Theta_{10}H_{10}$. Ueber den hierbei erhaltenen Kohlenwasserstoff $\Theta_{10}H_{10}$, welcher die procentische Zusammensetzung des *Naphtalinhydrürs* besitzt, wird Vf. später genauere Angaben machen. Jetzt schon theilt er mit, dass das Rohproduct der Einwirkung des alkoholischen Kalis sich ebenfalls durch schwach rothglühenden Aetzkalk in Naphtalin nach $\Theta_{10}H_{10}—H_2 = \Theta_{10}H_8$ umsetzt. Das Phenylbutylen wurde durch Behandlung von Chlorbenzyl, $\Theta_6H_5.\Theta H_2.Cl$, mit Jodallyl, $\Theta H_2.\Theta H.\Theta H_2J$, und Natrium erhalten (a. a. O.). Der innere Vorgang bei dieser Reaction unter Umwandlung des Bromürs schliesslich in Naphtalin wird leicht verstanden, wenn man das Jodallyl als das Jodid eines primären Alkohols betrachtet:

I. $C_6H_5.CH_2.Cl + J.CH_2.CH:CH_2 + Na_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2 + NaCl + NaJ$

Phenylbutylen.

II. $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2 + Br_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.\underset{Br}{CH}.\underset{Br}{CH_2}$

III. $C_6H_5.\underset{H}{CH}.\underset{H}{CH}.\underset{Br}{CH}.\underset{Br}{CH_2} - 2HBr - H_2 = C_6H_4.CH:CH.CH:CH$

Naphtalin.

(Ber. Chem. Ges. 6. 67.)

A. Baeyer, Ueber *die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Vf. hat im Anschlusse an seine früheren Untersuchungen die Einwirkung des Formaldehyds auf die Phenole studirt u. dabei nicht den reinen Aldehyd, sondern die essigs. Verbindung desselben in Anwendung gebracht. Dieselbe wurde nach Butlerow durch Einwirkung von Methylenjodid auf essigs. Silber erhalten. Vf. giebt zunächst Mittheilungen über eine bequeme *Darstellungsmethode des Methylenjodids*. — Das wässrige essigs. Methylen giebt mit Phenol ein farbloses Harz, mit Pyrogallussäure eine farblose, in Wasser lösliche, Tannin ähnliche Verbindung, mit Resorcin eine in den gewöhnlichen Reagentien unlösliche, beim Erhitzen wie Zunder verbrennende Verbindung, deren Verhalten den Gedanken erwecken kann, dass die Holzsubstanz ähnlich zusammengesetzt ist. Auch die Carbonsäuren der Phenole wirken ähnlich, Gallussäure verhält sich wie Pyrogalluss., Salicyls. giebt mit essigs. Methylen u. conc. Schwefels. einen weissen, in Alkohol leicht, in Essigs. schwer löslichen Körper. — Mit Benzol giebt das essigs. Methylen eine complicirte Reaction, wobei Kohlenwasserstoffe entstehen. Mit Mesitylen erhielt man grosse farblose, monokline Prismen, ungefähr von Würfelform, von der Formel $C_{19}H_{24}$, welche kaum eine andere Constitution haben können als $C_9H_{11}—CH_2—C_9H_{11}$, wonach sie als *Dimesitylmethan* zu betrachten sind. Der Körper erweicht vor dem Schmelzen, schmilzt bei 130° u. erstarrt bei 62° krystallinisch. Besonders merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit der sich dieser Körper unter verschiedenen Verhältnissen bildet, die Reaction misslingt niemals und man könnte sowohl Mesitylen als Formaldehyd dadurch erkennen. Man braucht übrigens dazu auch nicht einmal reinen Formaldehyd anzuwenden, da ein in der Kälte dargestelltes Gemisch einer Lösung von Chromsäure in Eisessig mit einer Lösung von Holzgeist in Eisessig ebenso wirkt. Die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe geben ebenfalls Verbindungen mit Formaldehyd, mit deren Studium Vf. beschäftigt ist. Das Verhalten des Formaldehyds macht es nun wahrscheinlich, dass auch andere Aldehyde sich unter ähnlichen Bedingungen mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen verbinden würden. Ein Gemisch von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. *Chloral*, mit dem gleichen Vol. conc. Schwefels. zusammengebracht, giebt eine Reaction, durch welche man glänzende weisse, bei 64° schmelzende und bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrende Blättchen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{11}Cl_3$ erhält, wonach die Reaction folgendermaassen verläuft: $2C_6H_6 + C_2OHCl_3 = C_{14}H_{11}Cl_3 + H_2O$. Die neue Verbindung ist als ein Chloral zu betrachten, in welchem der Sauerstoff durch 2 Phenyle ersetzt ist, oder als ein vom Chloral abgeleitetes Diphenyltrichloräthan, $C(C_6H_5)_2H—CCl_3$. Man kann diesen Körper auch als ein Trichlorid der Diphenylessigs. von Jena auffassen und damit gewinnt derselbe ein besonderes Interesse für das Studium der Benzolverbindungen. Die Reaction des Chlorals auf Benzol verläuft übrigens ganz glatt u. quantitativ, auch wirkt das Chloral auf die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe und giebt Verbindungen, welche nächstens beschrieben werden sollen. Es scheinen sich überhaupt alle Aldehyde unter geeigneten Umständen direct mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu verbinden, indessen treten dabei häufig Harze auf, welche die Untersuchung erschweren. Betrachtet man die Einwirkung des Formaldehyds und des Chlorals auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure, so ergiebt sich die vollständigste Uebereinstimmung mit dem Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen Benzol.

$$SO_2.O + 2C_6H_6 = C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + H_2O$$
$$CH_2O + 2C_9H_{12} = C_9H_{11}.CH_2.C_9H_{11} + H_2O$$
$$CCl_3.CH.O + 2C_6H_6 = C_6H_5.\underset{CCl_3}{\underset{|}{CH}}.C_6H_5 + H_2O$$

Bei der Einwirkung der Aldehyde auf Phenol scheint sich dagegen der Aldehyd, wie die englische Schwefelsäure dem Benzol oder Phenol gegenüber, zu verhalten. Der Formaldehyd z. B. hat bei der Einwirkung auf Phenol bis jetzt nur ein Harz gegeben, indessen weiss man ja auch, dass das Saligenin, welches nach dieser Regel entstehen müsste, bei Berührung mit Säuren sofort in Saliretin verwandelt wird. Nur bei der Pyrogallussäure wurden krystallisirte Verbindungen erhalten und diese zeigten die Zusammensetzung von Anhydriden der betr. Alkohole. Demnach würde die Wirkung des Formaldehydes auf Gallussäure z. B. folgendermaassen aufzufassen sein:

$$C_6H_2(CO_2H)(OH)_3 + CH_2(OH)_2 = C_6H(CO_2H)(OH)_3(CH_2.OH) + H_2O.$$

Der so entstandene, die Alkoholgruppe haltende Körper würde dann, wie dies so oft vorkommt, Wasser abgeben, um die krystallisirte Verbindung zu bilden. Mit dieser Annahme stimmt die Zusammensetzung aller früher beschriebenen Verbindungen dieser Reihe überein, es kommt dabei immer auf ein Phenol ein Aldehyd:

$$2\,C_7H_6O_5 + 2\,CH_2O = C_{16}H_{14}O_{11} + H_2O$$

$$2\,C_6H_6O_3 + \underbrace{2\,C_7H_6O}_{\text{Bittermandelöl.}} = C_{26}H_{22}O_7 + H_2O$$

$$2\,C_6H_6O_3 + \underbrace{2\,C_7H_6O_2}_{\text{Salicylaldehyd.}} = C_{26}H_{22}O_9 + H_2O$$

(Ber. Chem. Ges. 5. 1094.)

7. Analytische Chemie.

Ernst Büchner, *Apparat zum Trocknen der Niederschläge.* Der Apparat besteht aus einem Blechkasten (A), auf dessen Boden in einer Sandschicht ein zweiter geschlossener Blechkasten (B) steht, von dessen oberer Decke mehrere kurze aufsteigende Röhrchen abgehen, die sich wieder horizontal verzweigen und in die Hohlräume mehrerer aus Blech gefertigter Doppeltrichter münden. Man giesst in den Kasten B durch ein seitwärts aufsteigendes Rohr so viel Wasser, dass dasselbe den Kasten ganz füllt und auch noch in die Hohlräume der Doppeltrichter hineinreicht. Durch die erst erwähnten Röhren stehen alle Trichter mit einander in Verbindung. Der letzte derselben hat ein kleines enges Dampfableitungsrohr. Durch untergestellte Lampen wird der äussere Kasten erhitzt und dadurch das Wasser in dem inneren Kasten und den Blechtrichtern erwärmt. Die zum Trocknen bestimmten Niederschläge werden mit den Glastrichtern, in denen sie sich befinden, in die Blechtrichter eingesteckt und trocknen darin bald. (Ztschr. anal. Chem. **11.** 395.)

A. Houzeau, Ueber die *Bestimmung des Ammoniaks im Leuchtgase.* Eine bequeme Art, das Ammoniak im Leuchtgase zu bestimmen, besteht darin, dass man das Gas vor seinem Eintritte in den Gaszähler durch eine kleine Menge titrirter Schwefelsäure leitet, welche man vorher durch Lakmus geröthet hat. Sobald die Flüssigkeit blau wird, notirt man die durch den Gaszähler angegebene Menge des verbrauchten Gases und findet so ohne Weiteres den Ammoniakgehalt. Vf. macht Angaben, wie der Apparat einzurichten ist, damit das Gas bei geringem Drucke denselben durchströmen kann. (C. r. **76.** 52.)

H. Joulie, *Prüfung der käuflichen Nitrate* zu chemischen Zwecken. (C. r. **76.** 230.)

Beiträge zur organischen Chemie,

von

F. A. Hartsen.*

Thamusroth. Ueber die Farbstoffe der Früchte scheint zur Zeit nur Dürftiges bekannt zu sein. Sogar in Husemann's „Pflanzenstoffe" wird von *Beerenroth* so gut wie nichts gesagt. Nach Husemann sollen *Beerenblau* und *Beerenroth* in ihren Eigenschaften hauptsächlich mit den analogen Farbstoffen der Blume übereinstimmen. Dies ist in Bezug auf die Beeren von Thamus communis nicht richtig; denn es giebt wohl keine rothe Blume, deren Farbstoff mit der Beständigkeit des Thamusroths wetteifern kann; im späten November, wenn es schon friert und die ganze Thamuspflanze bis zur Wurzel verdorrt ist, glänzen noch die Beeren mit lebhafter Farbe an den todten Stengeln. Um das Thamusroth zu isoliren und krystallisirt zu erhalten, presst man die Früchte aus und kocht die Flüssigkeit. Hiernach wird der Farbstoff mit geronnenem Eiweisse gefällt. Man behandelt den getrockneten Niederschlag mit Benzin, wodurch der Farbstoff sich löst. Zieht man die ausgepressten und getrockneten Hülsen ebenfalls mit Benzin aus, so erhält man noch eine weitere beträchtliche Menge von Thamusroth. Lässt man die schön orangefarbige Lösung verdampfen, so krystallisirt der Farbstoff in flachen Prismen oder

---

* Forts. von C.-Bl. 1872. 523.

Tafeln und von beigemengtem Fette reinigt man ihn durch gelindes Kochen mit Kalilauge u. Umkrystallisiren aus Benzin. Das Thamusroth ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, besonders leicht löslich in Benzin. Es haftet an Leinwand und Seide und lässt sich nur schwer auswaschen. In der Industrie wird es gewiss Anwendung finden können. Es widersteht dem Einflusse des Lichtes u. stärkerer Alkalien. Von Salpetersäure wird es sogar beim Kochen nicht angegriffen, ebenso wenig von Salzsäure. In conc. Schwefels. dagegen löst es sich mit indigoblauer Farbe. Diese eigenthümliche Reaction deutet auf einen Unterschied zwischen dem Thamusroth und den rothen Farbstoffen der Blumen. Letztere werden bekanntlich nicht durch Schwefelsäure blau, sondern durch Alkalien, worauf durch Säuren die rothe Farbe wieder hergestellt wird. Inwiefern das Thamusroth mit dem rothen Farbstoffe anderer Früchte, z. B. der Tomaten, übereinstimmt, werden spätere Versuche zu ermitteln haben.

Ueber den Einfluss der Jahreszeiten auf die Chemie der Pflanzen. Für die Gewinnung gewisser Pflanzenstoffe ist es nicht gleichgültig, zu welcher Zeit man seine Untersuchungen anstellt. Im Herbste z. B. versuchte ich vergebens *Chrysophyll* aus 2 Pflanzen (Ulmus und Mercurialis perennis) zu bereiten, während dieselben im Frühlinge eine beträchtliche Menge der Substanz geliefert hatten. Es war keine Spur mehr darin zu finden. — Auch das *Chlorophyll* in den Pflanzen empfindet einen Einfluss des Herbstes, schon ehe die Farbe der Blätter merklich geändert ist. Es wird nämlich leicht zersetzbar. Aus solchen Blättern, die im Winter abfallen, soll man also das Chlorophyll im Frühlinge ausziehen.

In Isopyrum thalictroides fand ich während der Blüthezeit 2 Alkaloide: ein amorphes und ein krystallisirbares (a. a. O.). Im Herbste, nachdem die grünen Theile von Isopyrum verdorrt waren, untersuchte ich die Wurzeln von der Pflanze wieder. Jetzt fand sich von dem krystallisirbaren Alkaloide keine Spur mehr, dagegen das amorphe im Ueberschusse. Ich vermuthe, dass das krystallisirte Alkaloid eine Vorstufe des amorphen ist und allmälig in dieses übergeführt wird. Die Bemerkung, dass der Alkaloidgehalt in den Pflanzen mit deren Entwickelung qualitativ u. sogar quantitativ variirt, dürfte technisch wichtig sein, besonders für solche Pflanzen, deren jede mehrere Alkaloide liefert, so z. B. könnte es angemessen sein, das Opium zu einer anderen Zeit zu gewinnen, wenn Morphin, als wenn Narceïn oder Codeïn daraus bereitet werden soll.

Untersuchungen über Agaricus fasciculatus u. *Lactarius deliciosus.* Agaricus fasciculatus ist ein sehr kenntlicher Pilz und wächst häufig auf moderndem Eichenholze. Er zeichnet sich, wie Friess bemerkt hat, durch bitteren Geschmack aus. Er hat zwei merkwürdige Substanzen. Nachdem der Pilz durch Auspressen und Ausziehen mit Weingeist vom Wasser befreit worden, wurde er mit weingeistigem Aether macerirt, ausgepresst und hierauf der Auszug durch Destillation vom Aether befreit. Aus dem alkoholischen Rückstande krystallisirte beim Erkalten eine blättrige feste Masse. Durch Krystallisiren aus kochendem Alkohol wurde die Masse vom Fette gereinigt. Durch wenig Aether konnte die Masse in zwei Substanzen getrennt werden: Die eine ist in Aether schwer löslich (Mycosterin), die andere leichter löslich (Mycoraphin). Zieht man die Pilze, nachdem sie mit weingeisthaltigem Aether erschöpft sind, nochmals mit Benzin aus, so erhält man noch mehr von beiden Substanzen, namentlich von dem Mycosterin. Vielleicht wäre es daher am besten, statt Aether gleich Benzin zu benutzen. Beide Substanzen sind löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeiste; sie sind schmelzbar und widerstehen mächtig der Einwirkung von Alkalien, Salzsäure, Essigsäure und Chlor in statu nascendi. Das Mycosterin krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Warzen oder Kügelchen, welche unter dem Mikroskope lebhaft an das Bild einer durchgeschnittenen Niere erinnerten, besonders wenn man sie durch einen Tropfen Schwefelsäure durchsichtig macht. Sie scheinen also aus concentrisch gruppirten Nadeln zu bestehen. Mit

schmelzendem Kali giebt das Mycosterin eine gelbe Färbung, das Mycoraphin hat die Eigenthümlichkeit, dass es zwei Krystallformen besitzt. Aus kochendem Alkohol krystallisirt es in Tafeln, aus freiwillig verdunstetem Aether in sehr feinen Nadeln, durch conc. Schwefelsäure wird es beim Erhitzen mit blutrother Farbe gelöst. Dieselben beiden Substanzen wurden auch in Lactarius deliciosus aufgefunden. Wahrscheinlich sind sie allgemein in den Hymenomyceten verbreitet und es würde in der richtigen Jahreszeit leicht sein, dieselben in grösseren Mengen zu bereiten. Inwiefern Mycosterin und Mycoraphin mit dem Agaricin von Gobley übereinstimmen, lässt sich zur Zeit nicht sagen. Das Agaricin dürfte ein Gemenge beider sein.

Ein *Alkaloid* in *Thalictrum flavum*. Aus dieser Pflanze konnte auf dieselbe Weise wie aus Isopyrum ein Alkaloid dargestellt werden, welches wie jenes amorph ist. Dasselbe wird von Bruylant näher untersucht.

Pau, im November 1872.

Versuche zur Reindarstellung des Chlorophylls. In meiner letzten Mittheilung über Chlorophyll habe ich eines Versuches gedacht, Verbindungen von Chlorophyll mit Metalloxyden darzustellen. Hierbei wurde ich von der Hoffnung geleitet, dass die Chlorophyllsalze gewisser Metalloxyde andere Lösungsverhältnisse zeigen würden, wie die fetten sauren Salze derselben Metalloxyde, und es demnach gelingen würde, das Chlorophyll von beigemengtem Fette zu trennen. Diese Hoffnung ist nicht unerfüllt geblieben.

Ich arbeitete mit Epheu (Hedera Helix), eine Pflanze, welche den Vortheil gewährt, in jeder Jahreszeit verfügbar und dabei sehr reich an Chlorophyll zu sein. Ferner ist das Chlorophyll dieser Pflanze ziemlich widerstandsfähig, so dass es durch Agentien, wie Licht und Alkalien, nicht leicht zersetzt wird. Die Blätter von Hedera werden fein gehackt und mit Weingeist von 55° zu einem Breie angerührt. Nach 12 Stunden wird der Brei ausgepresst. Hierdurch wird bezweckt, die Blätter für die Wirkung des Benzins zugänglich zu machen. Der Alkohol entzieht den Blättern u. a. Wasser, einen bitteren Stoff (*Hederin*) und besonders eine saponinartige Substanz in beträchtlicher Menge. Die Blätter, welche durch die Presse möglichst von Alkohol befreit sind, werden mit Benzin zu einem Breie angerührt. Nach 24 Stunden wird das chlorophyllreiche Benzin durch Pressen entfernt u. abdestillirt. Man erhält einen fettigen Rückstand von dunkelbrauner Farbe. 3 Kilogrm. Blätter liefern etwa 80 Grm. Rückstand, welcher Fett, Chlorophyll und gelbe Farbstoffe enthält. Dieser Rückstand wird nun mit Natron (auf 80 Grm. Extract etwa 10 Grm. Natron und 150 Grm. Wasser) 10 Min. lang gekocht. Man lässt abkühlen und filtrirt durch 4—5 faches Papier und erhält so eine dunkelgrüne alkalische Flüssigkeit, während auf dem Filter unlösliche Fettseife und gelber Farbstoff zurückbleiben. Aus der grünen Flüssigkeit fällt man die Seifen (Chlorophyllseife und Fettseife) mittels Kochsalz oder salpetersauren Natrons und wäscht die Seife mit einer conc. Lösung desselben Salzes. Nachdem die Seife von überschüssigem Alkali befreit ist, löst man sie in Wasser und versetzt die Lösung mit schwefels. Kupferoxyd. So erhält man ein schön gefärbtes Pulver, welches *Chlorophyllkupferoxyd* und *Kupferseife* enthält. Man wäscht rasch aus, um alles Kupfervitriol zu entfernen und trocknet. Das trockne Pulver wird mit absolutem Alkohol gekocht und dann mit Aether und Benzin gewaschen. Diese Lösungsmittel führen sehr bald Chlorophyllkupferoxyd mit, aber entfernen vollständig die fettsauren Kupferseifen. Das zurückbleibende Chlorophyllkupferoxyd wird jetzt in Weingeist vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoff zerlegt. Bei dem Verdunsten an der Luft lässt der Weingeist das Chlorophyll zurück. Das auf diese Weise bereitete Chlorophyll bildet feine spröde Körnchen von sehr dunkelgrüner, fast schwarzer Farbe. Es löst sich nicht in Wasser, sondern in Weingeist und Salzsäure mit sehr schöner grüner Farbe. Die

grüne Farbe ist von der der Blätter verschieden, da letztere durch gelben Farbstoff modificirt ist. Folgende Gründe veranlassen mich, das Chlorophyll für fettfrei zu halten: 1. seine Trockenheit und Sprödigkeit; 2. erhitzt, entwickelt es keinen Akroléingeruch und 3. ist es sehr leicht löslich in Weingeist u. Salzsäure. Ich habe auch Verbindungen von Chlorophyll mit Bleioxyd und Silberoxyd dargestellt. Beide sind untauglich, um daraus das Chlorophyll rein zu erhalten. Das Chlorophyll-Silberoxyd war sehr leicht durch das Licht geschwärzt, und was die Bleiverbindung anlangt, so scheint es, dass die fettsauren Bleisalze nicht so gut durch Kochen in absolutem Alkohol, Aether und Benzin entfernt werden, wie die fettsauren Kupfersalze.

Pau, im Februar 1873.

Kleine Mittheilungen.

Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilinviolets, von Ferd. Springmühl. Während alle Fuchsine Salze einer und derselben Basis, des Rosanilins, sind, finden wir unter den violetten Farbstoffen eine ziemliche Anzahl gänzlich von einander verschiedener Producte. Da der Fabrikant diesen Farbstoffen nicht den Namen beilegt, welcher ihre Zusammensetzung angiebt, sondern beliebige andere, meist den des Erfinders oder ersten Darstellers, so ist es oft schwer, sofort die Natur des zu untersuchenden Farbstoffes zu erkennen, zumal man in sehr vielen Fällen nicht reine Körper, sondern Gemische vor sich hat.

Der älteste violette Anilinfarbstoff und der älteste Anilinfarbstoff überhaupt ist das *Mauveviolet*, welches unter einer grossen Reihe von Namen bekannt war. So bezeichnen die Namen Anileïn, Indisin, Harmalin, Phenameïn, Violin etc. sämmtlich dieses erste Violet.

Es kommt das Mauveviolet nur noch selten im Handel vor und Vf. hat nur wenige Proben dieses Körpers erlangen können. Das Mauveviolet, welches nach einer Untersuchung von Perkin (C.-Bl. 1864. 1086) das schwefelsaure Salz der Basis Mauveïn, $\Theta_{27}H_{24}N_4$, repräsentirt, wird durch Behandlung des Anilins mit einem kräftigen Oxydationsmittel dargestellt. Des Vf's. Proben von Mauveviolet sind dem Aussehen nach von einander verschieden: zwei derselben stellen ein wenig glänzendes dunkles Pulver dar, während zwei andere als sehr schön glänzende kleine Krystalle erscheinen. Je nach der Art der Gewinnung mag das Aussehen dieser Körper wechseln. Eine der krystallisirten Proben enthielt eine nicht unbedeutende Quantität schwefelsaures Natron (etwa 5 p. c.); alle vier Proben waren deutlich sauer, was auf einen Gehalt an Schwefelsäure hinzuweisen schien, welche bei der Fabrication angewendet und durch die Reinigungsmethode nicht vollständig entfernt worden war; die Menge der Schwefelsäure ist jedoch nicht wohl bestimmbar, da der Farbstoff selbst das schwefelsaure Salz darstellt. Drei unter den vier Proben liessen, auf Platinblech verbrannt, einen grünlichen Rückstand, der jedoch nicht 1 p. c. des Farbstoffes betrug und Schwefelsäure, Natron und Chromoxyd enthielt. Das Chromoxyd stammt offenbar von der Fabrication her, indem zur Oxydation des Anilins ein chromsaures Salz mit Schwefelsäure angewendet worden ist. Vf. konnte daher annehmen, dass drei der vorliegenden Proben nach dem Perkin'schen Verfahren dargestellt worden sind; die vierte liess nicht ihren Ursprung erkennen: — der auf dem Platinbleche bleibende Rückstand war bei dieser äusserst gering, es entstand in seiner Auflösung mit Silber eine schwache Trübung (Chlor), Schwefelsäure war jedoch nicht vorhanden, ein Beweis, dass im Farbstoffe vorkommende Schwefelsäure an keine anorganische Basis gebunden war. Löst man die Farbstoffe in Glycerin und giesst sie in eine grosse Menge Wasser, so erscheint bei dreien derselben nach einiger Zeit das Wasser roth gefärbt, während ein violetter Niederschlag sich abgesetzt hat. Es schien Vf. dies ein Beweis, dass in diesen Proben noch ein rother Farbstoff vorkomme, der in glycerinhaltigem Wasser löslich war. Die Menge war aber bei allen so gering, dass eine Bestimmung dieses Körpers nicht möglich erschien. Auf Seide und Wolle befestigt, gaben alle vier Proben, in gleicher Menge angewendet, einen verschiedenen Farbenton. Die Nuancen standen den mit anderen violetten Farbstoffen erzeugten sehr nach. Wenn man aus dem Mauveviolett durch Natronlauge das Mauveïn ausscheidet, wie dies Perkin gethan hat, so erhält man, wenn man bei den verschiedenen Proben stets gleiche Mengen des Farbstoffes, der Natronlauge und darauf des Waschwassers und gleiche Temperaturen anwendet, doch niemals gleiche Mengen Mauveïn, ein Beweis, dass das Mauveviolet, aus verschiedenen Quellen bezogen, sowohl von wechselnder Reinheit als auch Zusammensetzung ist. Das Mauveïn lässt sich jedoch ziemlich schnell rein darstellen und die Elementaranalysen desselben passen zu der von Perkin aufgestellten Formel $\Theta_{27}H_{24}N_4$. Die Menge des unter gleichen Umständen gewonnenen Mauveïns kann jedoch über den Werth des Farbstoffes als Farbmaterial keinen Aufschluss geben, da, wie sich der Vf. durch Versuche überzeugte, die Anilinviolette, welche eine geringere Ausbeute als andere an Mauveïn geben, an Ausgiebigkeit diese

theilweise sogar übertrafen. Da der Färber und überhaupt die Praxis von dem Mauveviolet nur wenig oder gar keinen Gebrauch macht, so ist die Werthbestimmung dieses Körpers von keinem besonderen Interesse, ja man wird, wenn man ein käufliches Violet vor sich hat, gar nicht nöthig haben zu prüfen, ob es Mauveviolet ist, sondern sofort auf die neueren Anilinviolette schliessen können und seine Untersuchungsmethode darnach einrichten. (Must.-Ztg. **22.** 66.)

(Fortsetzung folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 3 Ngr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. – Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 14. **Chemisches Central-Blatt.** 2. April 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. A. Valson, Ueber die *Brechungsmoduln* der Salzlösungen. (C. r. **76**. 224.)

A. Cornu, Neue *Bestimmung der Geschwindigkeit des Lichtes.* (C. r. **76**. 338.)

A. Chevalier, Ueber die *Modification des farbigen Lichtes durch gefärbte Gläser.* Um festzustellen, welche Art von farbigem Glase am besten die rothen und gelben Strahlen, durch welche die Netzhaut sehr gereizt wird, absorbirt, hat Vf. das Sonnenspectrum durch verschiedene Gläser beobachtet. Durch grünes Glas erbleicht das Violet und das Roth wird Weinroth, durch blaues Glas bleicht Gelb und Roth und Violet bleibt; durch sogen. Rauchglas bleicht Gelb und Roth mehr als durch blaues Glas; endlich durch blauschwarzes Glas verschwindet Gelb und Roth fast vollständig. (C. r. **76**. 177.)

Becquerel, Ueber *die elektrocapillaren Säulen* mit constantem Strome. (C. r. **76**. 245.)

Benoit, Ueber den *elektrischen Widerstand der Metalle.* (C. r. **76**. 342.)

3. Anorganische Chemie.

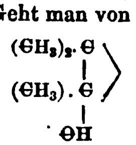
Boussingault, Ueber die *Salpeterbildung in der Ackererde.* (C. r. **76**. 22.)

J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen: Ueber die *Affinität des Wasserstoffes zu den Metalloiden:* Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff. (Pogg. Ann. **148**. 177; C.-Bl. 1872. 796.)

O. Lange, Ueber eine *neue Verbindung von der Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäure.* Vf. schloss Blausäure und Epichlorhydrin (in der nicht bestätigten Erwartung, dass sich beide addiren würden, ähnlich wie ClH und Epichlorhydrin sich zu Dichlorhydrin addiren) in Röhren ein und setzte die Mischung drei Monate lang dem Sonnenlichte aus. Nach dieser Zeit war der Inhalt der Röhre fest und schwarz geworden. Dasselbe Resultat erhielt man, wenn man in der angegebenen Weise beschickte Röhren 14 Tage lang im Wasserbade auf 40—60° (nicht höher) erhitzt. Durch Aether liess sich eine krystallinische Substanz abscheiden, welche Vf. für ein Polymeres der Blausäure hält, obwohl die Analysen sehr unvollkommen mit der Formel ΘHN stimmten (gef. 44,92, 45,80 und 46,08 Θ, 6,05, 4,28 und 4,39 H, 51,88 und 52,49 N; ber. 44,44 Θ, 3,70 H und 51,8 N). Die Krystalle geben, in Wasser gelöst und mit Barythydrat behandelt, Ammoniak, kohlens. Baryt und einen krystallinischen Körper, dessen Analyse und Eigenschaften Glykokoll vermuthen lassen (gef. 32,19 Θ, 7,32 H, 19,5 und 18,8 N; ber. 32,00 Θ, 6,66 H und 18,66 N). Die beim Zerreiben knirschenden Krystalle besitzen süssen Geschmack. In Lösung verhindert der Körper in geringer Menge die Fällung des schwefelsauren Kupfers durch Kalihydrat. Er bildet Salze mit Oxyalsäure, Salpetersäure, Salzsäure. Das letzte Salz geht Doppelverbindungen ein mit Quecksilber- und Platinchlorid. Die wässrige Lösung des Glykokolls, mit Kupferoxyd gekocht, lieferte ein Kupfersalz von der Formel $(\Theta_2H_4N\Theta_2)_2\Theta u + H_2\Theta$. Die Bildung des

Aufbewahrung wird es braun; mit Wasser destillirt, zersetzt es sich weit rascher u. spaltet sich dann in bei 70° siedendes Hexylen und Jodwasserstoffsäure. Das Hexylen verbindet sich in der Kälte mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure, wodurch ein bei 140° siedendes Jodür regenerirt wird, welches mit dem primitiven identisch zu sein scheint. Dieses, sowie sein Verhalten beim Abkühlen, stellt den Pinakolinalkohol dem Trimethylcarbinol nahe. Das Jodür wirkt in der Kälte auf in Aether suspendirtes Silberacetat und giebt ein bei 140 bis 143° siedendes Acetat; zugleich entsteht eine grosse Menge Hexylen, welches sich mit Brom verbindet und ein krystallisirtes Bromür, $C_6H_{12}Br_2$, giebt. — Das Chlorür, $C_6H_{13}Cl$, wird durch Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf den Alkohol bei 100° in geschlossenen Gefässen erhalten. Es siedet bei 112,5—114,5° und ist isomer mit einem von Schorlemmer durch Einwirkung von Chlor auf Diisopropyl erhaltenen Chlorür, welches bei 120° (118° nach Silva) siedet; spec. Gew. 0,8991 bei 0° und 0,8749 bei 25°. Mehrere Eigenschaften des neuen Alkohols machen denselben mit dem Amylenhydrate von Wurtz vergleichbar, so besonders die leichte Spaltbarkeit des Jodürs und Chlorürs und das Verhalten zu Brom, welches ein krystallinisches Bromür, $C_6H_{12}Br_2$, giebt. Allein er widersteht einer Temperatur von 250°, bei welcher sich das Amylenhydrat in Amylen und Wasser spaltet. Durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure geht der Pinakolinalkohol wieder in Pinakolin, bei 106° siedend, über. Dies ist beachtenswerth; denn man hat bis jetzt angenommen, dass die tertiären Alkohole kein Oxydationsproduct geben können, welches eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen einschliesst. Der Versuch zeigt das Gegentheil und man kann übrigens auch nicht einsehen, warum diese Alkohole nicht Oxydationsproducte liefern sollten, welche, wie das Pinakolin, für die eigentlichen Acetone das sind, was das Aethylenoxyd für den Aldehyd ist. Producte dieser Art, denen man den allgemeinen Namen *Pinakoline* geben könnte, werden sich ohne Zweifel von den Acetonen durch ihre Oxydationsproducte unterscheiden müssen. Die Vff. studiren gegenwärtig die des Pinakolins u. können jetzt schon sagen, dass dieses eine reichliche Menge einer in Wasser unlöslichen krystallisirbaren, bei 26° schmelzenden flüchtigen, schwach nach Buttersäure riechenden Säure giebt, welche die Zusammensetzung der Valeriansäure hat, von derselben aber durch ihren Siedepunkt und ihre Eigenschaften abweicht. Das oben erwähnte krystallisirte Product, welches sich zugleich mit dem Pinakolinalkohol bildet, ist nichts anderes, als ein Pinakon des Pinakolins: $2C_6H_{12}O + 2H = C_{12}H_{26}O_2$. Aus Aether krystallisirt, schmilzt es bei 69°. Die Condensation der Acetonmoleküle ist daher hier noch weiter fortgeschritten. Die Vff. sind damit beschäftigt, die gleiche Methode, welche offenbar einen allgemeinen Charakter zu haben scheint, auch auf andere Pinakone und speciell auf das Benzopinakon anzuwenden, dessen Deshydratation und Hydrogenirung einen tertiären Alkohol liefern muss, welcher abermals die Phenylgruppe einschliessen, also einer bis jetzt noch unbekannten Reihe angehören wird. (C. r. **76.** 226.)

In einer Fortsetzung dieser Untersuchungen sind die Vff. zu folgenden Resultaten gelangt. Das *Acetat* des Pinakolinalkohols bildet eine farblose, bei 140—142° siedende Flüssigkeit. Der Alkohol bleibt beim Erhitzen auf 250° unverändert; mit Brom erzeugt er unter heftiger Einwirkung das Bromid des Kohlenwasserstoffes C_6H_{12} und Wasserstoff. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert er, wie erwähnt, zuerst Pinakolin; dieses wird von dem Oxydationsmittel weiter angegriffen. Es entsteht eine neue, mit der *Valeriansäure isomere Säure*, $C_5H_{10}O_2$, welche bei 160—163° siedet; sie ist weniger löslich als die Valeriansäure (1:45,5 bei 20°, Valeriansäure 1:23,6). Ihr Natriumsalz krystallisirt in schönen Blättern und ist in Alkohol löslich; ihr Calciumsalz ist zerfliesslich; das Zinksalz bildet einen weissen, das Kupfersalz einen schön grünen Niederschlag. Die Säure hat nach den Vffn. eine von denen der bekannten organischen Säuren abweichende Constitution. Geht man von der Formel des Pinakolins aus, so gelangt man für die Säure zu der Formel:



Sie ist eine Säure, in welcher nicht die Gruppe Carboxyl, sondern eine aus CCO und H bestehender Atomcomplex vorkommt. (Die Benzylsäure ist die einzige bekannte Säure, der, nach Grimaux, eine ähnliche Constitution zukommt. (Bull. soc. Chim. [N. S.] **19.** 193.)

Berthelot bemerkt zu dieser Mittheilung von Friedel und Silva Folgendes über die *Natur der verschiedenen Säuren*. Er theilt die Säuren ein in 1. Säuren mit einfacher Function: Essigsäure etc.; 2. Säuren mit complexer Function (Alkoholsäuren u. Aldehydsäuren), wie z. B. die Milchsäure, Salicylsäure etc.; 3. unvollständige Säuren, zu denen die Phenole und auch die Alkohole gehören. Die Säure von Friedel und Silva gehört wahrscheinlich zur letzten Kategorie. Diese Säuren unterscheiden sich durch die Wärmemengen, welche sie bei ihrer Verbindung mit Alkalien entwickeln. Die Essigsäure giebt mit Natron 13300 Cal., gleichgültig, in welcher Menge man das Kali anwendet. Die Milchsäure und die Salicylsäure entwickelt mit 1 Aeq. Alkali dieselbe Wärmemenge wie die Essigsäure; ein 2. Aeq. Alkali entwickelt eine neue, weit geringere Wärmemenge, ungefähr nur 3000 Cal. für die Salicylsäure. Wenn man aber viel Wasser zusetzt, so tritt die zweite Wärmeentwickelung

nicht auf. Das Phenol entwickelt ungefähr 7400 Cal. und Alkohol giebt gar keine Wärmeentwickelung, wenn das Alkali sehr verdünnt ist. (Bull. soc. Chim. [N. S.] **19**. 194.)

E. Jungfleisch, Ueber die *Synthese organischer, mit Drehungsvermögen begabter Substanzen.* So zahlreich die bis jetzt gelungenen Synthesen organischer Substanzen auch sind, so war doch bisher auf diesem Wege kein mit Drehungsvermögen begabter Körper erzeugt worden. Wenn es hiernach scheinen könnte, dass dieses Vermögen ausschliesslich den innerhalb der Organismen entstandenen Substanzen zukommt, so macht Vf. darauf aufmerksam, dass durch die gelungene Umwandlung der inactiven Weinsäure in Rechtsweinsäure (C.-Bl. 1873. 163) diese Ansicht keinen Bestand mehr haben kann; denn da man aus ölbildendem Gase, welches leicht durch Synthese zu erlangen ist, inactive Weinsäure erhalten u. diese in optisch wirksame überführen kann, so ist hiermit der Weg zur Darstellung eines mit Drehungsvermögen begabten Körpers auf synthetischem Wege gegeben. — Vf. stellt hierbei das über diesen Gegenstand bis jetzt Bekannte zusammen. Durch Pasteur ist festgestellt, dass vier Varietäten von Weinsäure existiren: 1. Natürliche Weinsäure, hemiëdrisch und rechtsdrehend; 2. Links-Weinsäure, hemiëdrisch und linksdrehend; 3. Traubensäure, eine optisch unwirksame Verbindung zweier activen Säuren, welche sich daraus durch Spaltung herstellen lassen; 4. Inactive Weinsäure, wie die vorige holoëdrisch und optisch unwirksam, aber nicht spaltbar. Bei einer früheren Untersuchung hat Vf. die Bedingungen studirt, unter welchen inactive Weinsäure in Traubensäure umgewandelt wird und gezeigt, dass diese Umwandlung vollständig und leicht geschieht; er hat ferner dargethan, dass die so erhaltene Traubensäure identisch ist mit der Traubensäure von Thann und spaltbar in Rechts- und Linksweinsäure nach der Methode von Pasteur. Diese Resultate haben ihn veranlasst, die Untersuchungen noch weiter fortzuführen und dieselben zunächst auf künstlich dargestellte Weinsäure auszudehnen. Perkin und Duppa haben (C.-Bl. 1860. 209) gezeigt, dass Bernsteinsäure in Weinsäure umgewandelt werden kann; diese Säure wurde von Pasteur untersucht und als ein Gemenge von Traubensäure und inactiver Weinsäure erkannt. Bald nachher gelang es M. Simpson (Ann. Chim. Phys. **118**. 373) Bernsteinsäure aus Cyanäthylen darzustellen. Das Aethylen seinerseits erhält man leicht aus dem Acetylen, welches durch directe Vereinigung der Elemente gewonnen werden kann. Auf diesem Wege hat nun Vf. in grösserem Maassstabe active Weinsäure erzeugt. Er nahm im Ganzen 3800 Grm. Aethylenbromür und wandelte diese in Portionen von 300 Grm. in Cyanäthylen um, indem er dabei genau nach den Angaben von Simpson arbeitete. Dieses Cyanür wurde dann in Bernsteinsäure übergeführt. Da hierbei, wenn man nach den Angaben des englischen Chemikers arbeitet, nur eine geringe Ausbeute erzielt wird, so hat Vf. die Methode ein wenig abgeändert. Das rohe Cyanäthylen wird in seinem 5—6fachen Volumen Wasser gelöst und im Wasserbade erhitzt; man fügt allmälig Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, hinzu, wodurch unter Ammoniakbildung Bernsteinsäure entsteht:

$$C_4H_4(C_2N)_2 + 2NO_5HO + 4H_2O_2 = C_8H_6O_8 + 2NO_5NH_4O.$$

Diese Methode, welche, wie Vf. meint, wohl in vielen analogen Fällen Anwendung finden dürfte, giebt eine viel glattere Reaction als die von Simpson empfohlene Methode der Behandlung des Cyanäthylens mit Kali; zugleich oxydirt die Salpetersäure die fremden organischen Substanzen, ohne die Bernsteinsäure anzugreifen, und man erhält somit eine farblose Flüssigkeit. Durch Neutralisation mittels Kali, Fällung durch ein Bleisalz und Behandlung des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Bernsteins. Auf diesem Wege erhielt Vf. trotz der unvermeidlichen Verluste mehr als 300 Grm. reiner und gut krystallisirter Bernsteinsäure. Dieselbe wurde in Dibrombernsteinsäure und darauf in Weinsäure umgewandelt, wobei man im Allgemeinen den von Perkin, Duppa u. Kekulé angegebenen Wegen folgte. Schliesslich erhielt Vf. 62 Grm. farblosen krystallisirten weinsauren Kalkes. Dieses Salz ist identisch mit dem, welches man in gleicher Weise aus käuflicher Bernsteinsäure erhält: Es ist ein Gemenge von traubensaurem und inactiv weins. Kalke. Sonach verhält sich die künstlich dargestellte Bernsteinsäure ganz gleich mit der natürlichen. Schliesslich wurde die freie Säure, welche aus dem Kalksalze abgeschieden war, vollständig in Traubensäure umgewandelt. Mit Ausnahme einiger Krystalle der letzteren wurde der ganze Rest in das Natronammoniakdoppelsalz umgewandelt nach der Methode von Pasteur. Aus der Lösung erhielt man 2 Arten von Krystallen: die einen, sehr deutlich links hemiëdrisch und identisch mit dem linksweinsauren Salze, gaben eine linksdrehende Lösung, die anderen, rechts hemiëdrisch und identisch mit dem rechtsweinsauren Salze gaben eine rechtsdrehende Lösung. (C. r. **76**. 286.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

A. Behr und **W. A. van Dorp**, Ueber *Acenaphten* und *Naphtalsäure*. Grosse Mengen Acenaphten wurden durch wiederholte fractionirte Destillation der zwischen 250 und 300° siedenden Antheile des Steinkohlentheers gewonnen: harte flache Prismen, welche vom anhängenden Oele befreit und in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten in langen Nadeln an-

schiessen. Ihr Schmelzp. liegt bei 94—96°, Siedep. bei 267—269° (uncorr.). Durch Oxydation mittels chromsauren Kalis u. Schwefelsäure erhielten die Vff. eine in breiten, gezackten, oft etwas röthlich gefärbten Blättchen krystallisirende Säure, deren Schmelzpunkt 266° war. Die Krystalle lösen sich in Alkalien und werden durch Säuren als weisse zarte Nadeln ausgefällt, deren Schmelzpunkt ebenfalls 266° ist. Diese Säure ist zweibasisch und hat die Formel $C_{12}H_8\Theta_4$; sie verliert beim Erhitzen auf 140—150°, ohne zu schmelzen, ein Molekül Wasser, so dass eine Verbindung von der Formel $\Theta_{14}H_6\Theta_3$ hinterbleibt. *Kaliumsalz*, $\Theta_{12}H_6\Theta_4K_2 + 2\frac{1}{2}H_2\Theta$, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 170° ihr Krystallwasser verlieren. *Bariumsalz*, $\Theta_{12}H_6\Theta_4Ba + H_2\Theta$, compacte glänzende Blättchen, verlieren bei 160° ihr Wasser. Das *Calciumsalz*, mit überschüssigem Kalihydrat eingedampft und erhitzt, giebt Naphtalin. Aus diesen Versuchen folgt, dass die neue Säure eine Naphtalindicarbonsäure, $\Theta_{10}H_6(\Theta\Theta\Theta H)_2$, ist; sie theilt mit der Phtalsäure die Eigenschaft, leicht in ihr Anhydrid überzugehen. Dieser Umstand, sowie die gleich zu erwähnenden Synthesen des Acenaphtens, welche für die von diesem Kohlenwasserstoffe sich ableitende Naphtalindicarbonsäure die 1.2-Stellung der Carboxylgruppen sehr wahrscheinlich machen, bestimmen die Vff., dieselbe *Naphtalsäure* zu nennen. Diese Säure ist von der schon bekannten, von Darmstädter u. Wichelhaus aus einem Dicyannaphtaline dargestellten Naphtalindicarbonsäure durchaus verschieden. Das Acenaphten ist zuerst von Berthelot durch Einwirkung von Aethylen auf Naphtalin in der Rothgluth dargestellt, später fand er es im Steinkohlentheere (Jahresber. 1867. 594) und beschrieb einige seiner Derivate. Die von ihm aufgestellte Formel $\Theta_{12}H_{10}$ ist von Graebe (C.-Bl. 1872. 149) durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. In neuester Zeit haben Berthelot und Bardy (C.-Bl. 1872. 470) beim Durchleiten des von Fittig und Remsen (C.-Bl. 1870. 562) synthetisch dargestellten Aethylnaphtalins durch glühende Röhren ebenfalls Acenaphten erhalten. Nach diesen Darstellungsweisen konnte man das Acenaphten entweder als Vinylnaphtalin, $\Theta_{10}H_7\Theta H{=}\Theta H_2$, oder auch als einen Kohlenwasserstoff von der Constitution $\Theta_{10}H_6\left\langle \begin{matrix} \Theta H_2 \\ | \\ \Theta H_2 \end{matrix} \right.$ betrachten. Zu Gunsten der ersteren Formel sprach noch die Entstehung des Styrols aus dem Aethylbenzol in der Rothgluth (Zeitschr. Chem. 1868. 588). Die Versuche der Vff. stellen es jedoch fest, dass das Acenaphten nicht dem Styrol analog zusammengesetzt ist, sondern die Constitution $\Theta_{10}H_6\left\langle \begin{matrix} \Theta H_2 \\ | \\ \Theta H_2 \end{matrix} \right.$ hat, und zwar werden die beiden ΘH_2-Gruppen eine benachbarte Stellung einnehmen, wie es die von Berthelot ausgeführten Synthesen wahrscheinlich machen; für diese Stellung spricht auch die Analogie, welche die Naphtalsäure in ihren Eigenschaften mit der Phtalsäure zeigt. (Ber. Chem. Ges. **6.** 60.)

C. Graebe, Ueber das Verhalten der *Chinone beim Erhitzen mit Natronkalk*. Der von dem Vf. kürzlich beschriebene, mit dem Anthracen isomere Kohlenwasserstoff (C.-Bl. 1872. 787) giebt ein Chinon, welches beim Erhitzen mit Aetzkali, noch besser aber beim Glühen mit Natronkalk, reichliche Mengen, in letzterem Falle fast die theoretische Ausbeute an *Diphenyl* liefert. Für diesen neuen Kohlenwasserstoff, der bekanntlich nicht nur durch Graebe und Glaser, sondern auch unabhängig von Beiden durch Ostermeyer und Fittig (C.-Bl. 1873. 23) bekannt geworden ist und die Formel $\Theta_{14}H_{10}$ hat, hat Fittig den Namen *Phenanthren* gewählt, um an die Beziehungen zu Diphenyl und die Isomerie mit Anthracen zu erinnern. Graebe ist hiermit einverstanden. Das Diphenyl wurde zuerst in Form eines rothgefärbten, krystallinisch erstarrenden Sublimates erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in bei 70° schmelzenden, den charakteristischen Geruch des Diphenyls besitzenden Blättchen von der Formel $\Theta_{12}H_{10}$ erschien. Hiernach erscheint dem Vf. die nahe Beziehung des Phenanthrens zum Diphenyl unzweifelhaft; er betrachtet jenes als Diphenyl, in dem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe, $-\Theta H{=}\Theta H-$, ersetzt sind, also: $\Theta_{12}H_8\left\langle \begin{matrix} \Theta H \\ \| \\ \Theta H \end{matrix} \right.$, oder aufgelöst: $\begin{matrix} \Theta_6H_4-\Theta H \\ | \qquad \| \\ \Theta_6H_4-\Theta H \end{matrix}$. Die Zersetzung des Chinons in Diphenyl entspricht daher der Gleichung:

$$\Theta_{12}H_8\left\langle \begin{matrix} \Theta-\Theta \\ \| \quad | \\ \Theta-\Theta \end{matrix} \right. + 4NaOH = \Theta_{12}H_{10} + 2Na_2\Theta\Theta_3 + 2H.$$

Ob in dem Phenanthren die Seitenketten zu der Bindungsstelle der beiden Phenylgruppen die Stellung 1.2 haben und ihm dann die aufgelöste Formel zukommt, die Vf. in Gemeinschaft mit Liebermann als die wahrscheinlichste Anthracenformel hingestellt hatte, ist so lange nicht zu entscheiden, als nicht Thatsachen, wie beim Anthracen, von dem sich Derivate, wie das Oxyanthrachinon u. das Alizarin, in Phtalsäure verwandeln lassen, vorliegen. Das Einzige, was sich für diese weitgehende Ansicht über die Constitution des Phenanthrens anführen lässt, ist die Aehnlichkeit des Verhaltens mit Naphtalin, welche ihm wohl rich-

tiger, wie dem Anthracen die dritte Stelle in der Reihe, Benzol, Naphtalin etc. anweist. Vf. hat nun auch Anthrachinon mit Natronkalk geglüht und Folgendes beobachtet: *Anthrachinon* giebt nur wenig Diphenyl, dagegen als Hauptproduct Benzol. Dies spricht dafür, dass in dem Anthracen die beiden Benzolkerne nicht direct verbunden sind, und hierdurch wird ein analytischer Beweis für die Ansicht geliefert, die van Dorp kürzlich aus seiner Anthracensynthese hergeleitet hat: dass nämlich dem Anthracen nicht die erste, sondern die zweite der von Graebe und Liebermann aufgestellten Anthracenformeln zukommt. Vf. hält demgemäss jetzt in der That diese zweite Formel für die wahrscheinlichere. Am einfachsten lässt sich diese Anthracenformel in folgender Weise schreiben:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}H\\C\\|\\C\\H\end{array}\right\rangle C_6H_4$$

Bei dem Anthrachinon würden dann die Sauerstoffatome als Vertreter der Wasserstoffatome im mittleren Kerne auftreten, und die Bildung des Anthrachinons entspräche folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C\\|\\C\end{array}\right\rangle O_2 \, C_6H_4 + 4NaOH = 2C_6H_6 + 2Na_2CO_3.$$

Das *Chrysochinon* giebt beim Erhitzen mit Natronkalk einen Kohlenwasserstoff, welcher der Analyse zu Folge $C_{16}H_{12}$ ist. Eine genauere Erforschung desselben war Vf. bis jetzt noch nicht möglich. — Auch beim *Pyren* hat Vf. qualitativ die Bildung eines festen Körpers unter denselben Umständen constatirt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 63.)

C. Graebe, Ueber die *Synthese des Phenanthrens*. In seiner letzten Mittheilung hat Vf. (s. d. vorhergehenden Art.) für das Phenanthren die Formel

$$\begin{array}{ccc}C_6H_4 & - & CH\\ | & & \|\\ C_6H_4 & - & CH\end{array}$$

als wahrscheinlich hingestellt. Nach dieser würde das Phenanthren zum Stilben offenbar in derselben Beziehung wie das Carbazol zum Diphenylamin stehen:

$$\begin{array}{cc}\begin{array}{l}C_6H_5\\ \quad\rangle NH\\ C_6H_5\end{array} & \begin{array}{l}C_6H_4\\ |\quad\rangle NH\\ C_6H_4\end{array}\\ \text{Diphenylamin} & \text{Carbazol}\\ \begin{array}{c}C_6H_5-CH\\ \|\\ C_6H_5-CH\end{array} & \begin{array}{c}C_6H_4-CH\\ |\qquad\|\\ C_6H_4-CH\end{array}\\ \text{Stilben} & \text{Phenanthren}\end{array}$$

Da nun Carbazol, wie Vf. früher gezeigt hat, aus dem Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren entsteht, so war es wahrscheinlich, dass das Phenanthren in ähnlicher Weise aus *Stilben* zu erhalten sei. In der That hat sich diese Voraussetzung bestätigt. Vf. leitete Stilben durch eine mit Glasstücken angefüllte Glasröhre, welche auf einem Verbrennungsofen mit Bunsen'schen Brennern stark geglüht wurde. Freier Wasserstoff trat bei diesem Versuche nicht auf, dagegen hatte sich viel Toluol gebildet, welches bei der Destillation des erhaltenen Productes zwischen 110—120° überging. Dann stieg der Siedep. rasch bis gegen 300°, und die Hauptmenge der festen Körper destillirte zwischen 310—340°. Aus dieser Portion liess sich durch nochmalige Destillation und Ueberführen in die Pikrinsäureverbindung ein Kohlenwasserstoff isoliren, der in seinen Eigenschaften vollkommen mit Phenanthren übereinstimmte. Diese Reindarstellung war bei geringer Menge immer schwierig und zwar um so schwieriger, je mehr Stilben unverändert geblieben war. Der Nachweis des Phenanthrens ist sehr leicht, wenn man es durch Oxydation in das Chinon verwandelt. Man kann dazu direct das erhaltene Gemenge fester Kohlenwasserstoffe benutzen, da Stilben hierbei Benzoësäure liefert, die sich leicht vom Chinon trennen lässt. Das aus dem künstlich erhaltenen Phenanthren gewonnene Chinon war in jeder Beziehung identisch mit dem, welches Vf. früher beschrieben hat. Die Analyse gab ferner Zahlen, die scharf der Formel $C_{14}H_8O_2$ entsprechen. Da bei obigem Versuche kein Wasserstoff, aber Toluol auftrat, so lässt sich die Bildung des Phenanthrens aus Stilben durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$3.\begin{array}{c}C_6H_5-CH\\ \|\\ C_6H_5-CH\end{array} = 2.\begin{array}{c}C_6H_4-CH\\ |\qquad\|\\ C_6H_4-CH\end{array} + 2C_6H_5.CH_3.$$

Vf. hat ferner constatirt, dass das Phenanthren unter denselben Bedingungen auch aus *Dibenzyl* sich bildet. Es war dies nach obigem Resultate vorher zu erwarten, da Dreher und Otto (Ann. Chem. Pharm. **154**. 176) schon früher nachgewiesen hatten, dass Dibenzyl beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Stilben und Toluol, entsprechend folgender Gleichung, liefert:

$$2.\begin{array}{c}C_6H_5-CH_2\\ |\\ C_6H_5-CH_2\end{array} = \begin{array}{c}C_6H_5-CH\\ \|\\ C_6H_5-CH\end{array} + 2C_6H_5.CH_3.$$

Der Versuch wurde einige Male wiederholt und immer neben Stilben auch Phenanthren erhalten. Toluol war reichlich entstanden, freier Wasserstoff trat dagegen auch hier nur in

sehr geringer Menge auf. Als sich bei einem Versuche die Temperatur sehr hoch gesteigert hatte, gelang es auch, *Anthracen* aufzufinden, welches sich aus dem Toluol, entsprechend der Berthelot'schen Synthese, gebildet hatte. Die Ausbeute an Phenanthren aus Dibenzyl war natürlich geringer als aus Stilben, da sich nach obiger Gleichung aus ersterem nur halb so viel als aus letzterem bilden kann.

Die Reaction, die zur Synthese des Carbazols u. Phenanthrens geführt hat und welche man als *Diphenylbildung innerhalb des Moleküls* bezeichnen kann, wird sich wahrscheinlich noch auf andere Verbindungen ausdehnen lassen. Vf. vermuthet, dass sich in derselben Weise mit Leichtigkeit aus dem Diphenylmethan das Methylendiphenyl,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle CH_2$$ bilden wird, und hofft bald hierüber berichten zu können.

Das Verhalten des *Benzophenons* beim Durchleiten durch glühende Röhren hat Vf. gleichfalls mit in den Kreis dieser Untersuchung gezogen, doch scheint sich hier der Vorgang complicirter zu gestalten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 125.)

Rud. Boettger u. **Th. Petersen**, Notiz über die *Nitrirung des Anthrachinons*. Neuerdings haben die Vff. Anthrachinon direct mit Salpetersäure auch in das durch conc. Salpeter-Schwefelsäure leicht zu erhaltende α-Dinitroderivat übergeführt. Zu dem Zwecke muss Anthrachinon oder α-Mononitroanthrachinon mit überschüssiger rother rauchender Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. Stunden lang im Sieden erhalten werden. Enthält das nach der Methode der Vff. aus der salpeters. Auflösung mit Wasser gefällte mononitrirte Product mehr wie Spuren des Dinitrokörpers, so färbt es sich beim Aussüssen mit kaltem Wasser schwach röthlich, eine Erscheinung, welche sie bei dem fein vertheilten α-Dinitroanthrachinon selbst regelmässig beobachteten. Eine Salpetersäure von weniger als 1,44 sp. Gew. greift darin gelöstes Anthrachinon selbst bei längerem Kochen so gut wie gar nicht mehr an. (Ber. Chem. Ges. **6**. 20.)

Rud. Boettger und **Th. Petersen**, Ueber einige *Stickstoffverbindungen des Anthrachinons*. Im Anschlusse an ihren früheren Bericht über Alizarin und Naphtazarin (C.-Bl. 1871. 799) theilen die Vff. mit, dass es ihnen gelungen ist, das Anthrachinon direct mit Salpetersäure einmal zu nitriren, zu welchem Ende allerdings eine längere und energische Einwirkung der Säure nothwendig ist, ferner mehrere bemerkenswerthe Abkömmlinge dieses Mononitroanthrachinons zu erhalten, welches sie, da es mit Leichtigkeit durch Salpeter-Schwefelsäure noch einmal nitrirt und in α-Dinitroanthrachinon verwandelt wird und NO_2 offenbar an derselben Stelle wie das bekannte Oxyanthrachinon OH enthält, mit α bezeichnen. *α-Mononitroanthrachinon*, $C_{14}H_7(NO_2)O_2$. Um Anthrachinon einmal zu nitriren, wird es in wenigstens der 6fachen, besser 10—12fachen, oder selbst noch grösseren Menge Salpeters. von 1,48—1,50 spec. Gew. in der Wärme aufgelöst und die Auflösung bei Anwendung kleiner Mengen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden, bei grösseren Mengen entsprechend länger in lebhaftem Sieden erhalten. Nachdem schüttelt man die Flüssigkeit in ein Uebermaass von kaltem Wasser und wäscht die ausgefallenen, sehr blassgelben Flocken mit Wasser. Das so erhaltene Mononitroanthrachinon stellt nach dem Trocknen ein hellgelbes, wie die meisten Anthrachinonverbindungen ziemlich elektrisches Pulver dar. Es sublimirt in höherer Temperatur leicht in sehr feinen blassgelben, bis beinahe weissen Nädelchen, welche bei 230° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Es ist nicht löslich in Wasser, kaum in Aether, sehr schwer in Alkohol, leichter in Essigäther, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, ferner in Eisessig, woraus es hübsch in feinen Nadeln krystallisirt, leicht mit bräunlich gelber Farbe in conc. Schwefelsäure und in Anilin, mit letzterem wie der Dinitrokörper eine harzartige Verbindung bildend, welche sich mit schön fuchsinrother Farbe in Essigsäure, Essigäther und anderen ätherischen Lösungsmitteln auflöst; leicht löslich endlich auch in Nitrobenzol und daraus in netten schmalen, offenbar monoklinen Säulchen zu erhalten. In conc. Salpeter-Schwefelsäure aufgelöst und gelinde erwärmt, verwandelt es sich leicht und vollständig in α-Dinitroanthrachinon, welches aus der Säurelösung alsbald zum Theil ausfällt. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des α-Mononitroanthrachinons zu schmelzendem Alkali. Es wird hierbei sehr reichlich Alizarin erzeugt, jedoch auch eine gewisse Menge Anthrachinon zurückgebildet. — *α-Monamidoanthrachinon*, $C_{14}H_7(NH_2)O_2$. Dies erhält man leicht aus dem Vorigen durch Behandlung mit Natriumsulphhydrat. Es bildet ein lebhaft ziegelrothes Pulver, welches in ebenso gefärbten, anscheinend rhombisch krystallisirten netten Nadeln leicht sublimirt erhalten werden kann. Das zinnoberrothe Pulver des α-Diamidoanthrachinons sublimirt dahingegen in schön granatrothen flachen Nadeln mit grünlichem Flächenscheine. Schmelzp. 256°. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlicher in Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, woraus er hübsch krystallisirt, leicht in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe. Säureverbindungen scheinen nicht zu bestehen. Die mit Wasser behandelte Kalischmelze dieses Körpers zeigte zwar tiefblau violette Farbe, doch konnte in dem mit Säure niedergeschlagenen Producte nur sehr wenig Alizarin constatirt werden. — *α-Diazoanthrachinonnitrat*, $C_{14}H_7N_2O_2.NO_3$, wird erhalten, wenn man in die ätherische Lösung des Amides einen Strom von salpetriger Säure leitet.

Blassrosa bis schwach gelblich gefärbtes Pulver. In Wasser mit röthlicher Farbe ziemlich schwer, leichter in Alkohol und Essigäther, gar nicht in Aether löslich; entwickelt beim Erwärmen mit Wasser reichlich Stickgas, gelbe bis braune Flocken fallen nieder u. nächstdem reagirt die Flüssigkeit von freier Salpetersäure sauer. Aus den abfiltrirten und getrockneten Flocken sublimiren beim Erhitzen nette, glänzende, citronen- bis goldgelbe flache Nadeln oder Blättchen, welche die Reactionen des neuerlich durch GRAEBE und LIEBERMANN bekannt gewordenen Oxyanthrachinons zeigen. Ihr Schmelzp. wurde bei 202° gefunden. In diesem Falle erfolgt also die Umsetzung des Diazokörpers in das Hydroxylat leicht und glatt nach der Gleichung $C_{14}H_7O_2N_2NO_3 + H_2O = C_{14}H_7O_2.OH + N_2 + NHO_3$, während das aus dem Diamid erhaltene azotirte Product, wie die Vff. früher zeigten, erst in der Kalischmelze Alizarin liefert. Der ziemlich beständige, jedoch allmälig etwas salpetrige Dämpfe ausgebende Azokörper verpufft schwach beim Erhitzen unter Verkohlung. Erhitzt man *α-Mononitroanthrachinon* mit 12—16 Thln. englischer Schwefelsäure auf 200°, so färbt sich die Flüssigkeit unter Entwickelung von schwefliger Säure tief braunroth. Sobald nach wiederholtem Erhitzen der Geruch nach SO_2 verschwunden ist, schüttet man in kaltes Wasser aus und erhält einen Niederschlag von schön violetroth gefärbten Flocken, die man mit kaltem Wasser auswäscht, trocknet und durch mehrmaliges Verdunsten aus Alkohol rein darstellt. Hiernach erscheint der Körper als mehr oder weniger pfirsichblüthrothes Pulver und schmilzt beim Erhitzen zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit, aus welcher rosarothe feine Nadeln von 240° Schmelzp. sublimiren. Er ist fast unlöslich in Wasser, reichlicher löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol u. Eisessig mit schön hochrosarother Farbe, aus letzterem Lösungsmittel namentlich nett krystallisirend. Conc. Schwefelsäure löst ihn leicht mit hellbräunlich rother, Kalihydrat mit rothvioletter Farbe, Ammoniak etwas schwerer ebenso. Beim Erwärmen mit conc. Aetzkaliflüssigkeit entwickelt sich bald Ammoniak. Conc. Salpetersäure bewirkt sofortige Braunfärbung; damit gekocht, entsteht eine röthlichgelbe Lösung, aus welcher mit Wasser hochgelbe Flocken eines Nitrokörpers fallen, welcher sich in Kali mit weinrother Farbe löst und beim Schmelzen damit Alizarin liefert. Die Resultate der Analysen entsprechen am besten der Formel $C_{28}H_{16}N_2O_6$, wonach der vorliegende Körper als *Imidohydroxylanthrachinon*

$C_{14}H_6O_2\left\{\begin{matrix}NHHN\\OHOH\end{matrix}\right\}C_{14}H_6O_2$ aufgefasst werden kann. Für den von den Vff. aus α-Dinitroanthrachinon früher erhaltenen Farbstoff von der Formel $C_{14}H_8N_2O_4$ hat PETERSEN bereits die Auffassung als Diimidodihydroxylanthrachinon zur Besprechung gebracht (a. a. O.). Das weitere Studium jenes wie auch des neuen Anthracenabkömmlinges, dessen vorerwähntes Salpetersäurederivat vermuthlich Nitrohydroxylanthrachinon ist, hoffen die Vff. bald zu beendigen. Ueberhaupt werden sie fortfahren, die Stickstoffverbindungen des Anthrachinons zu untersuchen. Beim Erhitzen von gewöhnlichem *Dinitronaphtalin* mit conc. Schwefels. entsteht bekanntlich *Naphtazarin*, die Stickstoffgruppen des Nitrokörpers werden gänzlich beseitigt. Dass dieselben bei der analogen Reaction des α-Mononitroanthrachinons gerade so wie des α-Dinitroanthrachinons nur verändert werden und keine neue Dioxygruppirung erzeugt wird, erklärt sich leicht, da die letztere ja schon einmal vorhanden ist. (Ber. Ch. Ges. 6. 16.)

Julius Löwe, Versuche zur Darstellung *reiner Galläpfelgerbsäure*. (Ztschr. anal. Ch. 11. 365.)

H. Schiff, *Geschwefelte Gerbsäure aus Phloroglucin*. Entwässertes Phloroglucin (isomer mit dem Pyrogallol) kann durch Einwirkung der theoretischen Menge von reiner Disulphurylsäure, ebenso wie Pyrogallol, direct in eine krystallinische Sulphosäure, *Sulphophloroglucinsäure*, übergeführt werden, welche mit der Sulphogallolsäure, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(OH)_3\\SO_3H\end{matrix}\right.$, isomer ist. Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids verläuft in gleicher Weise wie bei der letzteren. Unter Entwickelung von Salzsäure und Absatz von Metaphosphorsäure bildet sich ein amorphes, etwas gefärbtes Anhydrid, welches man durch Erwärmen im Oelbade und dann durch Waschen mit wasserfreiem Aether von überschüssigem Oxychloride befreit. Der Rückstand wird zuerst mit Eiswasser, dann noch zweimal mit Wasser gewaschen und endlich mit einer vierten Wassermenge einige Stunden bei 50—60° digerirt. Der grösste Theil löst sich mit gelber Farbe und es bleibt eine geringe Menge eines gelben pulverigen Rückstandes. Die Lösung verhält sich gegen Eiweiss und Leim, Alkaloide, Säuren und Salze, Jodstärke etc. vollkommen wie Gerbsäure und hat auch den adstringirenden Geschmack derselben. Die *Sulphogerbsäure* wird durch Salzsäure aus der Lösung ausgefällt. Nach mehreren Wiederauflösungen und Fällungen wird die Sulphogerbsäure bei fractionirter Fällung in den ersten Portionen rein erhalten und giebt bei der Analyse die der Formel $C_{12}H_{10}S_2O_{11} = 2\,C_6H_6SO_6 - H_2O$ entsprechende Zusammensetzung. Sie bildet ein gelbes, sehr lösliches Pulver, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Sulphophloroglucinsäure zerfällt, welche letztere keinerlei Gerbsäurereactionen besitzt. Vf. hat noch eine andere kohlenstoffreichere u. schwefelärmere Säure erhalten, deren Analyse auf ein Derivat des bereits von HLASIWETZ durch Erwärmen mit conc. Jodwasserstoff-

säure erhaltenen Anhydrides des Phloroglucins, $C_{12}H_{10}O_5$ (Phloroglucid) $= 2C_6H_6O_3 - H_2O$, hindeutet, welches in dem vorliegenden Falle, durch Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure entstehend, von dieser sogleich in Sulphosäure und letztere durch das Oxychlorid in ein Anhydrid von der Formel $C_{24}H_{18}S_2O_{15} = 2C_{12}H_9(SO_3H)O_5 - H_2O$ umgewandelt worden wäre. Auch diese Verbindung giebt die charakteristischen Gerbstoffreactionen, entfärbt aber die Jodstärke nicht; sonst verhält sie sich ganz wie die Gerbsäure aus Phloroglucin. (Ber. Chem. Ges. **6**. 26.)

R. Maly, *Zwei Derivate von Schwefelharnstoff.* Durch Einwirkung des Schwefelharnstoffes auf Monochloressigsäure entsteht nach der Gleichung:

$$CS{<}^{NH_2}_{NH_2} + \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{array} = OH_2 + CS{<}^{NH_2}_{NH.CO.CH_2Cl}$$

Monochloracetylsulphoharnstoff. — Wird Monochloracetylharnstoff mit Ammoniak oder Barytwasser behandelt, so geht daraus unter HCl-Abspaltung Glykolylsulphoharnstoff hervor, welcher Körper das *Sulphoderivat des Hydantoins* ist:

$$CS{<}^{NH_2}_{NH.CO.CH_2Cl} + NH_3 = NH_4Cl + CS{<}^{NH.CH_2}_{NH.CO}\!\!\diagdown$$

(Wien. Anz. 1873. 35.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

O. Tamin-Despalles, Beziehung zwischen den *ozonometrischen Beobachtungen u. den Sterblichkeitsverhältnissen* der Stadt Paris. (C. r. **76**. 158.)

Rabuteau u. **L. Ducoudray**, Ueber die *giftigen Eigenschaften der Kalksalze.* (C. r. **76**. 349.)

F. Papillon hat seine Versuche über die Veränderungen der *Zusammensetzung von Knochen* (C. Bl. 1870. 552) fortgesetzt und das früher Gefundene bestätigt, resp. weiter verfolgt. (C. r. **76**. 352.)

A. Estor u. **G. Saint-Pierre**, Ueber die *Oxydation von Zucker im arteriellen Blute.* Die Vff. haben in die Schenkelvenen eines Hundes eine Lösung von Zucker eingeführt und darauf aus der Schenkelarterie der anderen Körperseite arterielles Blut entnommen. Das Thier wurde nach der Einführung des Zuckers sofort von einer ausserordentlichen Angst befallen und machte heftige Athemanstrengung. Der Zucker verschwand rasch und der Sauerstoffgehalt des Blutes verminderte sich auffallend, in einigen Fällen verschwand er ganz. Man könnte gegen die Beweiskraft dieses Versuches den Einwand erheben, dass die Verminderung des Sauerstoffs von einer verminderten Sauerstoffinspiration herrühre. Um diesem Einwurfe zu begegnen, theilen die Vff. mit, dass sie mit Hülfe eines ziemlich complicirten Apparates direct Folgendes festgestellt haben: Die Injection von Zucker in die Gefässe modificirt die Erscheinung der Respiration bezüglich der ein- und ausgeathmeten Luftmenge nicht; die Menge des verbrauchten Sauertsoffs wird dadurch nicht vermindert, aber die Menge der Kohlensäure steht in keinem Verhältniss zu der des verschwundenen Sauerstoffes. (C. r. **76**. 54.)

U. Gayon, Ueber die *Veränderung der Eier beim Aufbewahren.* (C. r. **76**. 232.)

Picot, Ueber die *gährungswidrigen Eigenschaften des Natronsilicates.* (C. r. **76**. 99.)

Champouillon, Neue Versuche über die *therapeutischen u. fäulnisswidrigen Eigenschaften des Natronsilicates.* (C. r. **76**. 355.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Pisani, *Analyse des Arit's* vom Berge Ar. Dies Mineral ist amorph, hat ein spec. Gew. von 7,19 und besteht aus 1,7 Schwefel, 11,5 Arsen, 48,6 Antimon, 37,3 Nickel und 2,4 Zink. Verhältniss von Arsen und Antimon zu Nickel = 1:2, was zur Formel $Ni_2(Sb,As)$ führt. Diese Formel entspricht dem arsenhaltigen Breithauptit. (C. r. **76**. 239.)

F. Pisani, *Analyse des Lanarkits von Leadhills* (Schottland). (C. r. **76**. 114.)

Des Cloizeaux, Ueber *die Krystallform des Amblygonits.* (C. r. **76**. 319.)

F. Pisani, *Analyse eines Jeffersonits* von Franklin (New-Jersey). Derselbe krystallisirt in nach $\infty P \infty$ abgespalteten Krystallen; Spaltbarkeit nach $\infty P \infty$ vollkommen, nach $(\infty P \infty)$ schwierig. $\infty P \infty : (\infty P \infty) = 90^\circ 45'$; $\infty P \infty$ $105^\circ 45'$; Härte 5,5; spec. Gew. 3,63. Zusammensetzung: 45,95 Kieselsäure, 0,85 Thonerde, 21,55 Kalk, 10,20 Manganoxydul, 8,91 Eisenoxydul, 3,61 Magnesia, 10,15 Zinkoxyd, 0,35 Verlust im Feuer. Dies giebt ein Sauerstoffverhältniss der Kieselsäure zu den Basen RO = 2:1. (C. r. **76**. 237.)

R. Helland, Ueber die *Zusammensetzung des Olivins und Serpentins von Snarum.* (Pogg. Ann. **148**. 329.)

S. de Luca, Ueber einen *Stalagmiten* der Solfatare von Puzzuoli: 20,7 Schwefelsäure (wasserfrei), 3,6 schweflige Säure, 1,5 arsenige Säure, 7,9 Thonerde, 6,9 Kalk, 5,3 Ammoniumoxyd, 1,5 Chlor, 1,4 Eisenoxydul, 0,8 Kieselsäure, 27,8 Wasser (bei 100°) und 22,7 Phosphorsäure, Magnesia, Kali und Natron. (C. r. **76.** 357.)

7. Analytische Chemie.

L. d'Henry, Ueber den Gebrauch des von einer Natronflamme ausgestrahlten *gelben Lichtes bei alkalimetrischen Bestimmungen.* Wenn man die alkalimetrische Probe (mit Lakmus) in einem dunklen Zimmer vornimmt, welches nur durch die mittels Kochsalz gefärbte Flamme eines Bunsen'schen Brenners erleuchtet ist, so erscheint die rothe Färbung des Lakmus vollkommen farblos, die blaue dagegen tintenschwarz. Hierdurch wird es möglich, alkalimetrische Bestimmungen auch des Abends vorzunehmen, was bei gewöhnlichem Lichte bekanntlich Schwierigkeiten bietet. (C. r. **76.** 222.)

N. Gréhant, Quantitative *Bestimmung des im Blute mit dem Hämoglobin verbundenen Kohlenoxydes.* Um die Menge des Kohlenoxydes zu bestimmen, welches bei einer theilweisen oder vollständigen Vergiftung mit dem Hämoglobin verbunden ist, nimmt man aus einer Arterie eine Blutprobe und bestimmt das Volumen Sauerstoff, welches von diesem Blute höchstens absorbirt werden kann. Eine zweite Probe wird nach der Vergiftung genommen und damit in gleicher Weise verfahren. Die Differenz zwischen beiden Zahlen in C.-C. entspricht dem Volumen Kohlenoxyd, das von dem Blute absorbirt worden ist. In der That ist durch Cl. Bernard bekannt, dass 1 Vol. Kohlenoxyd 1 Vol. Sauerstoff vertritt. Vf. führt aus seinen zahlreichen Beobachtungen ein Beispiel an: 100 C.-C. frischen Blutes absorbirten 25 C.-C. Sauerstoff; 100 C.-C. vergifteten Blutes von demselben Thiere absorbirten 5 C.-C. Sauerstoff. Die Differenz 20 C.-C. entspricht also dem Volumen des mit dem Hämoglobin verbundenen Kohlenoxydes. — Bernard hat durch zahlreiche spektroskopische Untersuchungen dargethan, dass das Kohlenoxyd bei einem unvollständig vergifteten Thiere, nachdem dasselbe wieder in freier Luft athmet, bald eliminirt wird. Dies ist von dem Vf. bestätigt worden; 100 C.-C. normales Blut eines Hundes absorbirten 25,5 Sauerstoff, nach der partiellen Vergiftung 10,8 Sauerstoff; 2 Stunden nach der Einathmung 15,4 und 4 Stunden danach 21,8 Sauerstoff, also waren in 4 Stunden 21,8—10,8=11 C.-C. Kohlenoxyd eliminirt worden. Unter welcher Form diese Elimination erfolgt, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Eine jetzt in der Wissenschaft geltende, von Chenkau und Pokrowsky aufgestellte Ansicht geht dahin, dass das mit dem Hämoglobin verbundene Kohlenoxyd im Organismus durch den Sauerstoff verbrannt und als Kohlensäure von den Lungen ausgegeben werde. Vf. hat indess die Unrichtigkeit dieser Ansicht dargethan. Zuerst wurde ein Gemenge von mit Sauerstoff übersättigtem und mit Kohlenoxyd vergiftetem Blute in einen ganz mit Quecksilber gefüllten Ballon gebracht, derselbe 22 Stunden lang im Wasserbade auf 40° erhitzt, darnach bestimmte man das Sauerstoffvolumen, welches von dem Gemenge absorbirt wurde. Der Versuch ergab, dass die absorbirende Kraft des Gemenges ganz unverändert geblieben ist, woraus folgt, dass das vergiftete Blut keine Spur von Kohlenoxyd abgegeben hatte. Denn wenn auch nur 1 C.-C. durch Sauerstoff oxydirt worden wäre, so hätte die absorbirende Kraft des Gemenges um so viel zunehmen müssen. Bei einer anderen Versuchsreihe leitete Vf. längere Zeit einen Luftstrom durch vergiftetes Blut: 100 C.-C. dieses Blutes absorbirten vor der Berührung mit Luft 10,8 C.-C. Sauerstoff; nachdem 48 St. lang Luft durch dieses Blut geleitet worden war, absorbirten 100 C.-C. 14,2 Sauerstoff, also waren durch den Luftstrom nur 3,4 C.-C. Kohlenoxyd entfernt worden. Bei einem mit Kohlenoxyd vollständig vergifteten Thiere öffnete man rasch den Thorax und liess durch die Lungenarterien vergiftetes und defibrinirtes Blut unter constantem Druck circuliren; zu gleicher Zeit wurde die Luft in den Lungen durch einen Inspirationsapparat fortwährend erneuert. 100 C. C. vergifteten Blutes vor der Injection absorbirten nur 3,6 Sauerstoff: das Blut circulirte 19 Mal in 1 Stunde durch die Lungen; nach dieser Zeit absorbirten 100 C.-C. 10,5 Sauerstoff, also waren 6,9 C.-C. Kohlenoxyd verschwunden. Dieser zweite Versuch, welcher eine raschere Elimination des giftigen Gases zeigt, lässt indess, wie die vorhergehenden, nicht erkennen, unter welcher Form das Kohlenoxyd verschwindet.

Um hierüber ins Reine zu kommen, stellte Vf. ein Gemenge von 6 Lit. Luft u. 300 C.-C. Kohlenoxyd her, und liess dasselbe während 2 Minuten von einem Hunde einathmen. Das Thier athmete hierauf $^1/_2$ Stunde lang an freier Luft (um aus den Lungen jede Spur gasförmigen Kohlenoxyds zu entfernen), darauf sammelte man in einem grossen Kautschukballon die von dem Thiere ausgeathmete Luft und leitete dieses Gas, nachdem es zuvor von Kohlensäure vollständig befreit war, unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmassregeln, durch eine mit Kupferoxyd gefüllte glühende Verbrennungsröhre. Es ergab sich, dass das vor dem Eintritt in die Verbrennungsröhre vollkommen von Kohlensäure freie Gas nach dem Austritte derselben in Barytwasser einen reichlichen Niederschlag hervorbrachte, voraus folgt, dass die Luft gasförmiges Kohlenoxyd enthalten haben muss. Ein anderer ähnlicher Versuch ergab ein ähnliches Resultat. Demnach darf man schliessen, dass das

Kohlenoxydgas durch die Lungen in freiem Zustande wieder ausgeathmet wird. Das Resultat ist wichtig, weil es zeigt, dass das Kohlenoxyd nicht zu denjenigen Substanzen gehört, die im Organismus verbrennen können. In praktischer Hinsicht zeigt es die Nützlichkeit einer künstlichen Respiration in Fällen von Vergiftung mit Kohlenoxyd. (C. r. **76**. 233.)

8. Technische Chemie.

E. R., Studien über die gegenwärtige *Stahlmanipulation*. Forts. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 79.)

F. Bajault und **Roche**, Neues *Verfahren der Stahlfabrication*. Dieses Verfahren beruht auf dem Principe der partiellen und intermolecularen Entkohlung des Gusseisens durch eisenoxydreiches Erz. (C. r. **76**. 80.)

L. Strippelmann und **Fr. Wagner**, *Aphorismen über die Horowitzer Eisenwerke*. Schluss. Die Giesserei unter Verwendung von Hohofen- und Cupolofenbetrieb in den Jahren 1855—1870. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 71.)

W. Bredemeyer, Zur *Zinngewinnung in Banca*. (B.- u. H.-Ztg. **32**. 81.)

Boussingault, *Conservirung von Nahrungsmitteln durch Kälte*. Vf. theilt mit, dass er im Jahre 1865 Bouillon von Ochsenfleisch einige Stunden lang in eine Kältemischung von —20° getaucht habe und dass diese Bouillon noch bis zum heutigen Tage unverändert geblieben ist. Ebenso hielt sich eine Auflösung von Rohrzucker, nachdem sie der Kältemischung ausgesetzt war, vollkommen unverändert. (C. r. **76**. 189.)

E. Mylius, Ueber die Auffindung *fremder Beimengungen in Rapskuchen*. (Arch. Pharm. [3] **2**. 28.)

A. Brüning, *Darstellung des Fuchsins*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 25; C.-Bl. 1873. 10.)

Kleine Mittheilungen.

Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilinviolets, von Ferd. Springmühl. (Forts. aus vor. Nr.) Da jedoch das Mauveviolet früher in nicht unbedeutender Menge im Handel auftrat, so könnte eine Vermischung desselben mit anderem Violet hie und da vorkommen und man könnte in den Salzen des Phenyl- oder Aethylrosanilins Verunreinigungen vorfinden, die nicht diesen, sondern dem Mauveviolet angehören. So hat Vf. in einem sogen. Pariser-Violet ebenfalls Chrom gefunden, was auf eine derartige Vermischung mit Mauveviolet hinzudeuten scheint.

Dass, wenn das Mauveviolet nach anderen Methoden dargestellt wurde, alsdann noch andere Verunreinigungen in demselben vorkommen können, ist selbstverständlich. Da dem Vf. eine nach anderer Art bereitete Probe nicht zu Gebote steht, kann er über die Thatsache nicht entscheiden. In dem Rückstande nach dem Verbrennen kann man jedoch nach den verschiedenen Methoden fahnden auf Mangan (Methode von Williams), Blei (Methode von Price), Eisen (Methode von Smith), Kupfer (Methode von Dale u. Caro) und Chlorcalcium (Methode von Depouilly).

Das momentan am häufigsten im Handel vorkommende und gemeiniglich mit dem Namen „Anilin-Violet“ belegte Violet ist ein substituirtes Rosanilin und zwar, je nachdem es ein röthliches oder bläuliches Violet darstellt, die Verbindung: $\Theta_{20}H_{20}(\Theta_6H_5)N_3\Theta$ oder $\Theta_{20}H_{19}(\Theta_6H_5)_2N_3\Theta$, also Rosanilin, in welchem entweder ein oder zwei Atome Wasserstoff durch das Radical Phenyl (Θ_6H_5) vertreten sind, mit einer der beim Rosanilin zur Fuchsinbildung erforderlichen Säuren. Es wird auf verschiedene Weise hergestellt, am meisten wohl nach der Girard de Laire'schen Methode (Mon. scient. **7**. 4), indem man salzsaures Anilin und Anilinöl in eisernen Retorten auf etwa 160°C. erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Schmelze herausgenommen und mit Salzsäure und Wasser behandelt. Man kann sich leicht denken, dass durch die eben genannte Operation sehr mannigfaltige Producte erhalten werden können und dass besonders, je nach der Länge der Einwirkung, sich auch röthliches oder bläuliches Violet bildet. Und so kommt es auch, dass die Handelsproducte ebenso verschieden sind, wie ihre Quellen; Vf. hat unter 40 Proben von Anilinviolet daher auch nicht zwei gefunden, welche, in gleicher Menge zum Färben von Seide angewendet, genau denselben Ton erzeugt hätten.

Von natürlichen Verunreinigungen wären zunächst alle die zu erwähnen, welche unreinen Rohmaterialien entsprechen, besonders aber die, welche dem Anilinöle, welches angewendet wurde, angehangen. Dann auch Salzsäure u. besonders salzsaures Anilin. Sehr oft ist unverändertes Fuchsin ebenfalls zugegen. Unter den Verunreinigungen des Phenylviolets findet sich auch fast stets Arsen, und zwar von dem angewendeten Fuchsin herstammend. Das Arsen ist allerdings nicht in bedeutender, aber in deutlich nachweisbarer Menge vorhanden. 28 Proben von Violet untersuchte der Vf. im Marsh'schen Apparate auf Arsen: 16 derselben gaben einen deutlichen Arsenspiegel und 4 einen schwächeren Anflug in dem Probirrohre, also nur 8 waren arsenfrei. Dass beim Violet das Arsen für den praktischen Gebrauch eine noch unbedeutendere Rolle spielt, als beim Fuchsin, ist

schon wegen seines noch bedeutend geringeren Gehaltes an diesem selbstverständlich. Die Probe, welche den stärksten Beschlag zu geben schien, untersuchte der Vf. quantitativ auf ihren Arsengehalt und es erwiesen sich noch nicht $^{9}/_{10}$ p. c. Der grösste Theil des vorhandenen Arsens wird durch das mehrmalige Waschen bei der Fabrication des Violets mit fortgenommen.

Der im Handel vorkommende Farbstoff wird um so reiner sein, je öfter er gewaschen ist und aus je reineren Ingredienzien er bereitet wurde, und es kommen daher im Handel besonders auch beim Anilinviolet Präparate mit verschiedener Benennung von grösserer oder geringerer Reinheit vor, bei denen sich dann der Preis nach ihrer Güte richtet. So verzeichnet eine Stuttgarter Farbenfabrik 37 verschiedene Anilinviolets, welche zunächst je nach ihrer Darstellung eingetheilt und dann mit Zahlen und Buchstaben näher gekennzeichnet sind: z. B. Kaiser-Violet IRR; R; M; B; BB; BBB etc. Der Consument sucht dann das Product aus, welches er für seinen Zweck als passend findet und verständigt sich gewissermaassen mit dem Fabrikanten über den Werthgehalt und die Nuance des Productes.

Wenn man ein in Wasser unlösliches Violet auf seine fremden Beimischungen prüfen will, so ist das meist sehr leicht auszuführen, da sich diese in Wasser leicht lösen. Durch Behandeln des Phenylviolets mit Wasser erhält man meist eine rothe oder röthliche Lösung, indem das noch vorhandene Fuchsin aufgelöst wird. Auch das Anilin und salzsaure Anilin, sowie die etwa vorhandene Salzsäure werden natürlich ebenfalls vom Wasser aufgenommen. Um die Menge des Fuchsins zu bestimmen, kann man es mit Tannin als gelbsaures Rosanilin niederschlagen; die Resultate sind jedoch nicht genau. Freies Anilin und salzsaures Anilin erkennt man in dem wässrigen Auszuge sofort durch die bekannte Jod- oder Chlorkalkreaction, oder nach LANDOLT's Methode mit Bromwasser. Nur in einzelnen Phenylviolets hat der Vf. grössere Mengen Anilin vorgefunden, meist ist ihre Anwesenheit unbedeutend, immer für den Färber jedoch zu vernachlässigen. Die Menge des vorhandenen Fuchsins kann jedoch ziemlich gross sein, wobei zu bemerken ist, dass man oftmals beim sogen. Rothviolet es mit einem absichtlichen Fuchsinzusatze zu thun hat. Um das Fuchsin ganz zu entfernen, kochte der Vf. die Probe längere Zeit mit reinem Glycerin. Es werden beide Farbstoffe gelöst u. wenn man sie nun in ein Becherglas mit kaltem Wasser giesst, so bleibt Fuchsin allein gelöst und das Violet setzt sich rein zu Boden. Filtrirt man es nachher ab und wäscht mit Wasser gehörig aus, so kann man aus dem Verluste die Verunreinigung leicht berechnen. Es kommen die durch Phenyliren des Rosanilins dargestellten Violets jedoch auch in Wasser löslich vor u. zwar in modificirter Form, in der Praxis jedoch wendet man als wasserlösliches Violet meistens das später zu erwähnende Pariser Violet an, welches in jeder Feinheit und Nuance zu haben ist. Beim Verbrennen der wasserlöslichen Anilinviolets bleibt ein meist nicht unbedeutender Rückstand von schwefelsaurem Natron. Einige lösliche Proben zeigen jedoch diese Erscheinung nicht, bei einer betrug der Natrongehalt 20 p. c. Die Entscheidung, wie viel Monophenylrosanilin u. Diphenylrosanilin sich vorfinden und ob schon Triphenylrosanilin in dem fraglichen Producte vorkommt, ist wohl kaum zu treffen, man muss durch das Experiment sich in dieser Richtung über den Werth des Violets unterrichten, indem man Seidenproben färbt und die Nuancen mit einem normalen Rein-, Roth- oder Blauviolet vergleicht.

Nächst dem gewöhnlichen oder Phenylrosanilinviolet ist es wohl das Kaiserviolet, auch Pariser Violet oder Poirrier-Violet genannt, welches die ausgedehnteste Anwendung in der Färberei findet und nicht minder das sog. Jodviolet (HOFMANNS Violet, Dahlia). Diese beiden Präparate stehen in einer gewissen Beziehung zu einander, wenn auch weniger in ihrer Bereitungsweise als ihrer Zusammensetzung. Das Hofmann'sche Violet ist, wie es in den Handel kommt, im Allgemeinen reiner, als das Pariser Violet, doch giebt es auch von letzterem durch besondere Reinheit sich auszeichnende Präparate. Das Aussehen beider Producte ist nicht immer gleich, vielmehr nach der Bezugsquelle verschieden, theilweise kommen die Präparate in Stücken, welche sehr lebhaften Metallglanz haben, theils in Pulverform vor. Man thut Unrecht, eine der beiden Formen ohne Prüfung des Werthes der anderen vorzuziehen, da, wie man oft finden wird, unscheinbare Producte gerade beim Anilinviolet bessere Resultate beim Färben geben, als solche, welche sich durch Glanz auszeichnen.

Da unsere deutschen Fabrikanten das Jodviolet, wie auch das Pariser Violet in so vielen Sorten und mit besonderer Berücksichtigung ihrer Ausgiebigkeit und Farbenreinheit verkaufen, so kommt der Praktiker bei diesen Producten selten in die Lage, eine Untersuchung vornehmen zu müssen, bei importirten Präparaten ist dieses jedoch um so nöthiger, da man sehr mannigfaltige, oft den Werth, zu dem sie verkauft werden, gar nicht erreichende Waaren erhält.

Am häufigsten von allen Beimengungen ist in den Jodvioletten noch Jod aufzufinden, obgleich dasselbe gar nicht in den Farbstoff gehört, und es kommt auch vor, dass sich Jodäthyl in dem käuflichen Producte noch vorfindet. Es stammen diese Verunreinigungen, welche niemals, soviel Vf. beobachten konnte, in einer für den Färber schädlichen Menge vorhanden sind, offenbar von der Fabrication. Neben Jod ist manchmal Brom nachweisbar. Setzt man Aetzkali zu einer kleinen Menge des Farbstoffes und schmilzt im Silbertiegel, so kann man das Jod u. Brom in der Schmelze sehr leicht nachweisen. Bei einer Probe, bei welcher nur das Jod in auffallender Menge zugegen war, hat der Vf. dasselbe nach der Fällung mit Silber gewogen und einen Gehalt von 1 p. c. gefunden. Alle anderen Proben enthielten jedoch bedeutend weniger. Wenn man einige Jodviolets in einem Reagensglase schwach erhitzt, so bilden sich im oberen kalten Theile desselben kleine Tröpfchen, welche aus Wasser und Jodäthyl oder Jodmethyl bestehen, ein Zeichen, dass auch diese

Stoffe noch in dem Farbstoffe enthalten sind. Beim Verbrennen auf Platinblech bleibt kein Rückstand, wenn hinlänglich Luft hinzutreten kann; anorganische Salze sind also nicht zugegen. Eine der Proben liess beim Verbrennen einen schwarzbraunen Körper zurück, der sich bei näherer Untersuchung als Eisenoxyd erwies und etwa in der Menge von 1,5 p. c. in dem Farbstoffe zugegen war. Auf welche Weise das Eisen durch die Fabrication dem Jodviolet einverleibt worden ist, kann Vf. nicht erklären, möglicher Weise durch die zur Fabrication benutzten Gefässe.

Die absichtliche Verfälschung violetter Anilinfarben konnte man nur an zwei Proben, von denen eine aus Frankreich, eine zweite von einem deutschen Händler stammte, nachweisen; die Berichte verschiedener Chemiker bekunden jedoch, dass solche Verfälschungen öfters vorkommen. Die Zahl der absichtlichen Beimengungen, welche möglich sind, ist bei der dunklen Farbe des Violetpulvers natürlich unbegrenzt und ist es denkbar, dass sich sowohl metallische als verbrennliche (organische) Stoffe in diesem Farbstoffe vorfinden. Das Verfahren, sie zu entdecken, ist dasselbe, welches Vf. schon beim Fuchsin angeführt hat. Er möchte jedoch auf die Verfälschung hinweisen, welche er bei einem Patentviolette, welches in prächtig glänzenden Stücken in seinen Händen war, beobachtete. Das Präparat war nach Hofmann's Verfahren dargestellt und beim Behandeln mit Wasser löste es sich mit prächtiger Farbe. Als der Vf., wie dies bei allen von ihm untersuchten Farbstoffen geschah, auf seine Ausgiebigkeit durch Probefärben prüfte, fiel es auf, dass die gefärbte Seide, fast getrocknet, eigenthümlich klebrig erschien und seine Vermuthung, dass irgend ein Klebstoff in dem Präparate sein musste, bestätigte sich durch die weitere Untersuchung. Das Product wurde mit absolutem Alkohol behandelt und es blieb ein schwammiger, violet gefärbter Körper auf dem Boden des Becherglases. Die Probe wurde nun auf das feinste gepulvert und mit Alkohol so lange behandelt, bis der Rückstand fast entfärbt war. Die letzten Antheile Farbstoff liessen sich nur sehr schwer entfernen, da sie von den im Alkohol unlöslichen Gummitheilchen sehr fest gehalten wurden. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wurde getrocknet und gewogen und betrug 12 p. c. des angewendeten Farbstoffes; er löste sich leicht in Wasser und wurde durch basisch-essigs. Blei gefällt, während er in Alkohol ganz unlöslich war. Es kann somit wohl nur Arabinsäure (Gummi arabicum) in diesem Rückstande enthalten sein. Es ist leicht einzusehen, dass der Consument bei der Löslichkeit des Gummis in Wasser die Verfälschung nicht leicht wahrnehmen wird u. auch an der Schönheit der Farbe durchaus keinen Unterschied von einem reinen Präparate findet. Das Gummi wird durch das Spülen nach dem Färben grösstentheils dem Spülwasser abgegeben und die getrocknete Faser wird nicht von solcher verschieden sein, welche mit reinem Jodviolet gefärbt wurde.

Die zweite verfälschte Probe enthielt feine Holzkohle in einer Menge von 8 p. c. Dieselbe wurde durch Extrahiren mit Wasser als Rückstand behalten. Die mit Holzkohle verfälschte Probe war ein gewöhnliches (Phenyl-)Violet und im pulverigen Zustande in einer deutschen Farbhandlung gekauft. Die Verfälschung mit Holzkohle bei Anilinviolet ist jedenfalls sehr ungeschickt, da der Färber dieselbe leicht wahrnimmt, indem sich kleine suspendirte Holzkohlentheilchen auf der Faser festsetzen, welche bei hellen Tönen vor dem Waschen bald erkannt werden. (Must.-Ztg. **22** 74. 83. 91.)

Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilingrüns, von Ferd. Springmühl (Fortsetzung). Dass das pikrinsaure Salz der Grünbasis nicht denselben Werth hat, wie dies beim reinen Farbstoffe der Fall ist, ist selbstverständlich. Der reine krystallisirte Farbstoff ist das jodwasserstoffsaure Salz nach Hofmann's Analyse von der Formel: $C_{25}H_{33}N_3OJ_2$. Vf. suchte aus krystallisirtem Jodgrün diesen Körper rein darzustellen, was ihm jedoch nicht gelang, denn seine Analysen konnten nicht in Uebereinstimmung mit denen Hofmann's gebracht werden. Es muss dies hauptsächlich in dem verschiedenen Wassergehalte der Verbindungen liegen, welche man durch Krystallisirenlassen erhält. Ausser der Pikrinsäure, welche zur Constitution des Jodgrüns gehört, wenn man das pikrins. Salz vor sich hat, ist in vielen Proben jedoch auch noch ein Ueberschuss dieser Säure, und zwar stets zum Nachtheile des Consumenten, vorhanden. Je mehr Pikrinsäure vorhanden, um so mehr neigt der erzielte Farbenton zum Gelbgrün hin, und wenn man sich mit bekannten Mengen eine Normalscala macht, kann man ziemlich genau bestimmen, wieviel Pikrinsäure hinzugemischt worden ist. Ausserdem wird jede folgende, aus demselben Bade gefärbte Probe, wenn man nicht neuen Farbstoff hinzufügt, bedeutend gelber als die vorhergehende, und schliesslich kann man eine ziemlich gelbe Lösung erhalten, sobald man das Bad mit Wolle oder Seide erschöpft. Wenn man die Menge der Pikrinsäure bestimmen will, so kann dies durch Behandeln des Jodgrüns mit Kali, eiliges Abfiltriren, Waschen mit kaltem Wasser und Wägen des Rückstandes geschehen. Die Resultate sind jedoch ungenau, da das pikrins. Kali keineswegs unlöslich erscheint. Das pikrinsaure Grün, wenn man sich dieser Bezeichnung bedienen darf, enthält oftmals noch geringe Mengen des violetten Farbstoffes, während man dies vom krystallisirten Jodgrün nicht sagen kann; wenigstens des Vf's. Proben von deutschem, französischem und englischem krystallisirten Jodgrün sind von dem Violet ganz frei. In zehn Proben unter den Jodgrünen konnte deutlich noch die Gegenwart von Violet erkannt werden, eine quantitative Trennung war jedoch vollständig unmöglich. In den meisten Proben ist noch freies, oder vielmehr an andere Basen als an die Farbbasis gebundenes Jod vorhanden und auch das pikrinsaure Grün ist nicht jodfrei. Zur Bestimmung des Jodes hat Vf. unter Zerstörung des Farbstoffes Jodkalium dargestellt und in diesem

das Jod nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt Wie sich Vf. überzeugt, kommt manchmal neben Jod Chlor und oftmals Brom vor. Ersteres wird, nachdem man durch Kali in die entsprechenden Kaliverbindungen übergeführt hat, mit salpetersaurem Palladiumoxydul bestimmt, letzteres nach der bekannten Methode durch Berechnung der Differenz zwischen Chlor und Bromsilber mit Silberlösung. Das im Jodgrün vorgefundene Chlor rührt jedenfalls von dem Fällungsmittel her (Chlornatrium), während Brom, von angewendetem Brommethyl stammend, in die Constitution der Verbindung gehört. Ist Chlor in grösserer Menge vorhanden, so ist wohl eine absichtliche Verfälschung mit anorganischen Salzen zu vermuthen. Vf. wird auf diese noch näher zurückkommen. In vielen Jodgrüns findet sich essigsaures Natron als natürliche Beimengung vor und beim Verbrennen auf Platinblech erhält man daher ein kohlensäurehaltiges Product, von der Zersetzung des essigs. Salzes herrührend. Wie im Aldehydgrün, so findet sich auch im Jodgrün ein das Färberesultat beeinträchtigender, dunkler, fast schwarzer Körper. Vf. erhielt ihn bei der Fällung des Violets, welches noch in einigen Proben vorhanden war, als eine in Alkohol unlösliche Masse, welche in Säuren jedoch löslich war und sich auf der Faser schmutziggrün niederschlägt. Vf. untersuchte den Stoff, erhielt aber bei allen Proben verschiedene Resultate, so dass man annehmen kann, der Körper sei ein Gemisch mehrerer Verunreinigungen, die in Wasser, wenn es alkalisch ist, und in Alkohol unlöslich sind. Ein geringer Theil dieses Productes geht durch neutrales und alkalisches Wasser jedoch stets in Lösung, so dass man annehmen muss, dass derselbe mit dem Violet nicht vollständig ausgefüllt wird. Die Menge der eben beschriebenen Verunreinigungen ist nicht gross und beim krystallisirten Grün hat Vf. sie gar nicht gefunden; aber sie ist dennoch oftmals gross genug, um die Schönheit der Farbe zu beeinträchtigen. Was die Echtheit und Widerstandsfähigkeit des Jodgrüns je nach seiner Darstellung und Constitution angeht, so verweist Vf. auf seine Arbeit „Ueber den Echtheitsgrad der Theerfarbstoffe". Das pikrinsaure Salz zeigt im Allgemeinen eine grössere Haltbarkeit als die krystallisirte Verbindung „jodwasserstoffsaures Salz", indem sich die Jodverbindung durch die Sonne schneller zersetzt als die Pikrinsäure-Verbindung. In dem krystallisirten Jodgrün fand Vf. einige Male kleine hellgrüne Stückchen zwischen den Krystallen; dieselben liessen sich mit blossem Auge deutlich erkennen und entbehrten augenscheinlich jeder Krystallisation. Wenn man dieselben ausliest und in Wasser löst, so geben sie eine ziemlich dunkle Flüssigkeit, in der sich sehr wohl färben lässt. Die kleinen hellgrünen Stückchen enthalten somit eine bedeutende Menge Farbstoff und bestehen im Uebrigen aus kohlensaurem Natron. Mehrere Proben krystallisirten Jodgrüns enthielten jedoch diese Beimengung, die offenbar zu den natürlichen zu zählen ist, nicht. (Muster-Ztng. **22.** 35.)

Technische Notizen.

Ausländische Eisenerze in Westphalen. Die Phönixhütte verschmilzt behufs Erzeugung von Bessemerroheisen phosphorarme Eisenerze aus Algier von Mokta el Hadid, Magneteisenstein mit 0,029—0,070 p. c. Phosphorsäure (0,013—0,031 p. c. Phosphor) und schwefelfrei, mit 0,024—0,070 Kupfer; von Elba Eisenglanz mit 0,019 Phosphorsäure (0,008 Phosphor) u. 0,17 p. c. Schwefel; aus Spanien Erze von verschiedenem Grade der Reinheit, z. B. von Bilbao mit 0,28 Schwefel, 0,13 Phosphorsäure, 0,98 Wismuth, 0,12 Zinn und 0,02 Kupfer. Serbische Magneteisensteine haben 0,025 Phosphor und 0,072 Kupfer; schwedische Spr. bis 0,040 Schwefel und 0,059 bis 0,09 Phosphorsäure. (Zeitschr. f. d. deutsch-österr. Eisen-, Stahl- u. Maschinen-Ind. 1873. Nr. 2; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32.** 100.)

Acid. phosphowolframicum, Phosphowolframsäure, ist eine von SCHEIBLER entdeckte Verbindung der Phosphorsäure mit Wolframsäure. Sie bildet, je nach Art der Darstellung, entweder prachtvolle, das Licht stark brechende, diamantglänzende, reguläre Octaëder, die in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft rasch verwittern, indem sie zu einem weissen Pulver zerfallen, oder Krystalle von würfelähnlicher Form. Beide Formen der Säure besitzen die merkwürdige Eigenschaft, die natürlich vorkommenden organischen Basen selbst in grosser Verdünnung aus saurer Lösung zu fällen. So werden z. B. in Strychninlösungen von 1:200,000 u. Chininlösungen von 1:100,000 noch deutlich wahrnehmbare Niederschläge erzeugt. Die Niederschläge sind Anfangs sehr voluminös, werden aber nach einiger Zeit unter der sauren Flüssigkeit dichter und lassen sich leicht abfiltriren und auswaschen. Die Phosphowolframsäure ist in der gerichtlichen Chemie zur Auffindung der Alkaloide von grösster Wichtigkeit, da sie schnell und sicher gestattet, aus grossen Mengen Flüssigkeit dieselben abzuscheiden und zu weiterer genauerer Prüfung geeignet zu machen, sie dürfte sich ausserdem wohl auch mit Vortheil zur Darstellung einzelner Alkaloide eignen. (Schering's Mitth. Nr. 5.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 15. 9. April 1873.

Chemisches Central-Blatt.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7½ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

P. Thenard und **Arn. Thenard**, Ueber die *Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von gleichem Volumen Kohlensäure und Sumpfgas.* Die Vff. theilen in einer vorläufigen Notiz mit, dass sie, als sie in geeigneter Weise ein solches Gemenge dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladungen aussetzten, rasche Condensation des Gasgemenges beobachteten und eine dickliche Flüssigkeit erhielten, welche sie noch nicht untersucht haben, da der Versuch noch im Gange ist. Als sie den elektrischen Funken durch das Gemenge schlagen liessen, wurden entgegengesetzte Resultate erhalten: Es fand nicht Condensation, sondern Expansion und Zersetzung unter Abscheidung von Kohle Statt. Nähere Mittheilungen werden in Aussicht gestellt. (C. r. **76.** 517.)

Maumené berechnet nach den „Principien seiner Theorie", dass die Säure, welche hierbei entsteht, nicht Essigsäure, sondern eine Säure von der Zusammensetzung $C_{46}H_{44}O_{46}$ sein muss. (Bull. Soc. Chim. [N. S.] **19.** 289.)

Edw. Divers, Verbindung von *salpetersaurem Ammoniak mit Ammoniak.* Salpeters. Ammoniak zerfliesst in einer Ammoniakatmosphäre bei gewöhnlichem Drucke. Die erhaltene Flüssigkeit hat je nach den Druck- und Temperaturverhältnissen verschiedene Zusammensetzung. Bei 23° und gewöhnlichem Atmosphärendrucke besteht sie ungefähr aus 4 Theilen Nitrat und 1 Thl. Ammoniak; bei grösserem Drucke oder bei niedrigerer Temperatur kann sie bedeutend reicher an Ammoniak sein. Die Flüssigkeit siedet beim Erhitzen und setzt, wenn sie nahezu mit Nitrat gesättigt ist, beim Abkühlen Krystalle ab, ganz wie eine wässrige Lösung. Sie kann auch wie eine solche über ihren Siedepunkt erhitzt und übersättigt werden. Die Lösung ist ein guter Elektrolyt und giebt am negativen Pole Ammoniak und Wasserstoff, am positiven salpetersaures Ammoniak und Stickstoff. (Chem. News **27.** 37.)

C. T. Kingzett, *Darstellung von Schwefelnatrium* durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlornatrium bei hoher Temperatur. Dass unter solchen Umständen Schwefelnatrium entsteht, erkannte Vf. zuerst, als er Leuchtgas über rothglühendes Chlornatrium leitete. Er liess darnach reines Schwefelwasserstoffgas auf reines Chlornatrium bei verschiedenen Temperaturen einwirken und dabei die Dauer der Einwirkung von einigen Minuten bis zu drei Stunden variiren. Immer entstand Schwefelnatrium, aber in wechselnden Mengen zwischen 0,93 und 15 p. c. des angewandten Chlornatriums. Die geeignetste Temperatur ist die, bei welcher das Chlornatrium vollkommen geschmolzen ist; der Gasstrom muss so schnell sein, dass die dabei auftretende Salzsäure mit Leichtigkeit fortgeführt wird. (Chem. N. **27.** 25.)

J. Henrivaux, Ueber die *Insolation verschieden gefärbter Gläser.* (Bull. Soc. Par. **19.** 54.)

N. Davies, Eine *Chlorbariumlösung* mit einer Mischung von Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff giebt *Zweifach-Schwefelbarium.* (Chem. N. **27.** 44.)

N. Davies, Ein Stück *Kupfer*, unter Schwefelkohlenstoff liegend u. mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, überzieht sich im Laufe einiger Tage mit Schwefelkupferkrystallen. (Chem. N. **27**. 44.)

T. Carnelly, Ueber *vanadinsaures Thallium*. Vf. hat 6 verschiedene Thalliumvanadate dargestellt, theils durch Niederschlagen gelösten kohlens. Thalliums mittels freier Vanadinsäure, theils durch Zusammenschmelzen von kohlens. Thallium mit wasserfreier Vanadinsäure oder mit einem bereits gebildeten Thalliumvanadate. Ausser den Thalliumverbindungen wurden noch ein Silber-Octovanadat, $Ag_{12}V_8O_{26}$, und ein Natrium-Octovanadat, $Na_{12}V_8O_{26} + 12H_2O$, dargestellt. (Chem. N. **27**. 45; Ber. Chem. Ges. **6**. 74.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

Caventou, Ueber die durch Compression von Leuchtgas condensirten *Kohlenwasserstoffe*. Vf. theilt als vorläufige Notiz mit, dass die hierbei erhaltenen Flüssigkeiten schon wenig über 0° Dämpfe ausstossen. Sie enthalten unter anderen Producten auch *Crotonylen*, C_4H_6, oder ein Isomeres. Dieses giebt ein in prismatischen Nadeln krystallisirendes Tetrabromür, welches Vf. schon früher beschrieben hat; die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, besonders in der Wärme; sie schmelzen bei 115—116°. Das Tetrabromür reagirt auf essigsaures Silber und giebt damit eine in Wasser unlösliche ätherartige Verbindung. Vf. hat ausserdem auch noch flüchtige Bromüre, deren Siedepunkte denen des Propylen-, Butylen- u. Amylenbromürs entsprechen, erhalten. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 145.)

H. Grimshaw, Ueber das *Aethyl-Amyl*. Eine Mischung von Bromäthyl und Bromamyl wurde mit Natrium behandelt u. der resultirende Kohlenwasserstoff durch fractionirtes Destilliren gereinigt. Das bei 90° siedende Product wurde in Chlorid, $C_7H_{15}Cl$, (Siedepunkt 140—150°) übergeführt, und dieses gab bei Behandlung mit essigs. Kali und Eisessig das entsprechende Acetat und eine gewisse Menge von bei 91° siedendem Heptylen. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali entstand aus dem essigsauren Salze ein Gemenge von Alkoholen, welches durch Oxydation eine Säure, deren Silbersalz die Zusammensetzung $C_7H_{13}AgO_2$ hatte, und ein bei 144° siedendes Keton, $C_7H_{14}O$, lieferte. Eine weitere Oxydation des Ketons führte zu Baldrian- und Essigsäure. Vf. meint, dass die erwähnten Alkohole primärer Isoheptylalkohol u. Methylamylcarbinol seien; ersterer gäbe beim Oxydiren Isoönanthylsäure, $C_7H_{13}HO_2$, letzterer Popoff's Keton, $C_7H_{14}O$, und diese hernach bei fortgesetzter Oxydation Baldrian-, resp. Essigsäure. Aus dem Verlaufe der Reactionen wird dann gefolgert, dass Aethylamyl für Dimethylbutylenmethan angesehen werden müsse. (Chem. News **27**. 44; Ber. Chem. Ges. **6**. 74.)

Schorlemmer, Ueber *Steinöl-Heptan*. In einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1871. 388) hat Vf. eines aus pennsylvanischem Steinöle dargestellten, bei etwa 90° siedenden Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung C_7H_{16} Erwähnung gethan. Behandlung desselben in oben beschriebener Weise schien anfänglich auf Identität mit Aethylamyl zu weisen, doch ergaben sich in weiterem Gange der Reactionen Producte, die von den analogen des Aethylamyls abwichen. Unter Anderm lieferte die Oxydation des Heptanketons blos Essigsäure. Beim Umwandeln von Heptan-Chlorid in Acetat bildete sich bei 98—99° siedendes Heptylen. Ungefähr eine Hälfte dieses Kohlenwasserstoffes verband sich mit Salzsäure in der Kälte, die andere Hälfte musste zu diesem Zwecke erhitzt werden; doch gaben die beiden isomeren Chloride ein und dasselbe bei 98° siedende Olefin. (Chem. News **27**. 44; Ber. Chem. Ges. **6**. 74.)

L. Prunier, Darstellung von *Propylen*- und *Butylenbromür*. Im Jahre 1851 hat Reynolds gezeigt, dass in dem Gase, welches man durch Zersetzung von Amylalkohol bei Rothglühhitze erhält, Propylen vorhanden ist. Hofmann hat dieselbe Beobachtung für Valeriansäure gemacht. Wurtz und nach ihm Caventou haben die Versuche von Reynolds wiederholt und vervollständigt. Jener zeigte, dass ausser Propylen auch Butylen vorhanden ist, aus welchem er das Butylenbromür, $C_8H_8Br_2$, und daraus den Butylglykol darstellt. Der letztere zeigte, dass man daraus ein Tetrabromür, $C_8H_6Br_4$, welches sich einem neuen, Crotonylen genannten Kohlenwasserstoffe anschliesst, bereiten könne. Alle diese Verbindungen und noch andere analoge erhält man nun auch in beträchtlichen Mengen auf demselben Wege, wenn man statt des Amylalkoholes Dämpfe von leichtem Petroleum anwendet. Die Resultate variiren mit der Art des Petroleums, der Temperatur der Röhre, dem Drucke im Innern des Apparates und der Schnelligkeit der Destillation. Die Dämpfe dieser gesättigten Kohlenwasserstoffe werden, wenn man sie durch eine glühende Röhre leitet, zersetzt und passiren darauf eine Reihe von Flaschen, in welchen die absorbirbaren Kohlenwasserstoffe an Brom gebunden zurückgehalten werden, während man die nicht absorbirbaren am Ende des Apparates auffängt. Man vermehrt die Ausbeute, wenn man letztere von Neuem durch die Röhre leitet. Die unterhalb 50° siedenden Petrole entfärben Brom rasch; es bildet sich

dabei viel Aethylenbromür und wenig Butylenbromür, während die zwischen 50—80° siedenden Petrole Butylen- und Amylenbromür liefern, gemischt mit einer reichlichen Menge von Propylen- und Aethylenbromür. Zur Darstellung der Propylen- und Butylenverbindungen ist es am einfachsten, die zwischen 60 und 90° siedenden Petrole erst vorläufig in einer rothglühenden Röhre zu dissociiren und das dadurch entstehende Gasgemenge nochmals der dunklen Rothgluth auszusetzen. Durch passende Regelung der Reaction kann man leicht 1 Kilogrm. Brom in 5—6 Stunden vollkommen entfärben. Man erhält dadurch ungefähr 1,2 Kilogrm. eines sehr dichten, ziemlich angenehm riechenden und nur schwach gefärbten Productes, wenn man bei der Darstellung für gehörige Abkühlung gesorgt hatte. Durch Rectification scheidet man daraus ab: bei 130° siedendes Aethylenbromür, $C_4H_4Br_2$, bei 141° siedendes Propylenbromür, $C_6H_6Br_2$, und bei 155—160° siedendes Butylenbromür, $C_8H_8Br_2$; oberhalb dieses Punktes destillirt Amylenbromür über. Diese Trennung ist ziemlich umständlich; Bromwasserstoffdämpfe beginnen bei 150° zu entweichen und die Körper, welche oberhalb dieser Temperatur sieden, zersetzen sich, wenn man die Destillation nicht im Vacuum fortsetzt. Die Färbung der entstandenen Producte schwankt zwischen Grün und Dunkelroth; durch Digestion mit Aetzkalk entfärbt man sie und befreit sie zugleich von Bromwasserstoff. So erhält man vollkommen farblose Flüssigkeit und in der Retorte bleibt ein mit kohligen Zersetzungsproducten gemischter krystallisirbarer Körper. Durch Behandlung mit Alkohol und darnach mit Aether lässt sich daraus ein gut krystallisirter Körper abscheiden, welcher nach der Reinigung die Formel $C_8H_6Br_4$ hat, also das *Crotonylentetrabromür* von Caventou ist. Er besitzt alle von Letzterem angegebenen Eigenschaften: Flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur; Schmelzp. bei 114—115°; krystallinisch; löst sich in Alkohol und Aether etc. Ausser diesem Bromür hat Vf noch einen anderen Körper von der Formel $C_{10}H_8Br_4$ abscheiden können, welcher ein *Valerylentetrabromür* oder ein Isomeres davon sein dürfte. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 109.)

Schützenberger, Ueber einige Verbindungen von *Brom mit gesättigten Substanzen.* Beim Mischen von *Essigäther* mit Brom beobachtet man eine Temperaturerhöhung: das Product behält die Farbe des Broms und krystallisirt nicht durch Kälte. Destillirt man dasselbe im luftverdünnten Raume, so geht bei 40—45° eine Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung durch die Formel $(C_2H_5O.C_2H_3O)_2 + Br_3$ ausgedrückt ist. — Lässt man andererseits durch ein beliebiges Gemenge von Essigäther und Brom einen trocknen Luftstrom streichen, so wird die im Ueberschusse angewandte Substanz entfernt und dies so lange, bis der Rückstand die Zusammensetzung $C_2H_5O.C_2H_3O + Br_2$ besitzt. Bei 140—150° liefert diese Verbindung Bromäthyl, Bromessigsäure und Bromwasserstoff. — Brom verbindet sich auch mit *Alkohol;* ein Luftstrom führt daraus den Ueberschuss der einen Substanz weg und es tritt ein Haltepunkt ein, wenn der Rückstand $(C_2H_6O)_2 + Br_3$ enthält. — Beim Mischen von Brom mit *Aethylenbromid* findet eine geringe Wärmeentwickelung Statt und das Product wird nicht durch Kälte fest. Die Verbindung ist jedoch sehr unbeständig und wird selbst beim Durchleiten eines Luftstromes zersetzt. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 117; Ber. Chem. Ges. **6**. 71.)

P. Horsin-Déon, Ueber die *Calciumcarbosaccharate.* (Bull. Soc. Par. **19**. 65.)

E. Bourgoin, Ueber die Einwirkung von *Brom auf Dibrombernsteinsäure* und über *Tetrabromäthylenhydrür.* Durch Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure bei Gegenwart von Wasser erhielt Kekulé Dibrombernsteinsäure. Man soll hierbei Röhren von sehr dickem grünen Glase benutzen, welche so lang sind, dass das Gemenge (10,91 Grm. Bernsteinsäure, 10 C.-C. Brom und 10 C.-C. Wasser) höchstens den dritten Theil des inneren Raumes erfüllt. Anstatt auf 180° zu erhitzen, ist es vorzuziehen, eine Stunde lang eine Temperatur von 165—170° zu erhalten. (Jungfleisch hat beobachtet, dass die Reaction auch bei 130° stattfindet, wenn man mit horizontal liegenden Röhren arbeitet.) Kekulé glaubt, dass die Reaction leichter von Statten geht, wenn man mit unreiner Säure arbeitet. Dies ist ein Irrthum. Es ist unter allen Umständen vorzuziehen, reine, gut krystallisirte Säure anzuwenden. Auch das Brom muss ganz rein und namentlich frei von Jod und salpetrigen Dämpfen sein. Die Operation ist gut gelungen, sobald beim Abkühlen die Säure in den Röhren innerhalb fast farbloser Mutterlauge krystallisirt. Man vereinigt das Product mehrerer Röhren, fügt Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei sich Alles löst. Nach 24 Stunden erhält man eine schöne Krystallisation von vollkommen reiner Dibrombernsteinsäure. Diese Säure diente zu den folgenden Versuchen: Dibrombernsteinsäure wurde mit 2 Mol. Brom behandelt, um daraus Tribrombernsteinsäure zu gewinnen. Indess ergab sich ein unerwartetes Resultat. Die Gase, welche aus der Röhre entwichen, bestanden nicht blos aus Bromwasserstoff, sondern auch aus Kohlensäure und Kohlenoxyd, während die Säure, welche sich in den Röhren krystallinisch abgeschieden hatte, nichts anderes als Dibrombernsteinsäure war. Durch Auflösen in warmem Wasser blieben einige in Wasser unlösliche Tropfen zurück, welche analog oder identisch mit denen waren, die bei dem folgenden Versuche erhalten wurden. Als man 4 Mol. Brom auf Dibrombernsteinsäure einwirken liess (um Tetrabrombernsteinsäure zu erhalten), fand man in den Röhren keine Krystalle, sondern nur 2 Flüssigkeitsschichten; die obere wässrige war stark sauer,

die untere, sehr schwere, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, besass einen starken und aromatischen Geruch. Beim Oeffnen der Röhre entwich hauptsächlich Kohlensäure. Die zuletzt genannte Flüssigkeit wurde destillirt und gab durch Brom rothgefärbte Dämpfe; das Thermometer stieg rasch bis 206°, bei welchem Punkte fast die ganze Masse überdestillirte. Das Product ist farblos, besitzt einen süssen Geschmack, ähnlich wie Chloroform, und giebt einige Grad über 0, sich selbst überlassen, schöne farblose, durchscheinende Krystalle von der Formel $C_4H_2Br_4$. Dieser Körper, *Tetrabromäthylenhydrür*, entsteht durch Zersetzung von Tetrabrombernsteinsäure: $C_8H_2Br_4O_8 = 2C_2O_4 + C_4H_2Br_4$. Dieser Formel entsprechen zwei Verbindungen: 1. das Acetylenbromür, $(C_4H_2 + Br_4)$; 2. das Dibromür des Dibromäthylens, $(C_4H_2Br_2Br_2)$. Die letztere Verbindung ähnelt in einigen Punkten dem hier erhaltenen Körper. Vf. wird das Studium desselben fortsetzen, um zu entscheiden, ob beide identisch oder isomer sind. (C. r. **76**. 374.)

Ph. de Clermont, Ueber einige Reactionen der *Brenztraubensäure*. Wislicenus hat ein Bromderivat der Brenztraubensäure von der Formel $C_3H_4Br_2O_3$ dargestellt, welches durch Natriumamalgam in gewöhnliche Milchsäure umgewandelt wird. Er betrachtet dasselbe als Dibrommilchsäure (C.-Bl. 1869. 1?8). Vf. hat auf diese Säure Chlor einwirken lassen, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt. Nach Beendigung der Reaction nahm er das Product mit Wasser auf und brachte die Lösung zur Krystallisation, wodurch man rhombische, farblose, ziemlich grosse Krystalle erhielt, die an der Luft und im Vacuum efflorescirten; Schmelzp. gegen 93°. Diese Verbindung enthält kein Chlor, sondern nur Brom und giebt Zahlen, die annähernd mit der Formel $C_3H_2Br_2O_3$ stimmen. Vf. hält die Substanz hiernach für Dibrombrenztraubensäure (Wichelhaus), deren Entstehung aus der Dibrommilchsäure nach der Formel $C_3H_4Br_2O_3 + Cl_2 = C_3H_2Br_2O_3 + 2HCl$ erfolgen würde. — Man hat schon unter verschiedenen Umständen die *Bildung von Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure* beobachtet. Folgendes ist ein neuer Beitrag dazu. Wenn man ein Gemenge von Brenztraubensäure und Chlorwasserstoff in eine Röhre einschliesst und einige Zeit lang auf 100° erhitzt, so zersetzt sich jene; Kohlensäure wird abgespalten, die Mischung schwärzt sich ein wenig und wenn man dann im Wasserbade verdampft, so erhält man Krystalle, welche, mit Thierkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt, die Formel der Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$, besitzen. Schmelzp. 110—112°. — Lässt man bei 110° in einer geschlossenen Röhre Brom in wässriger Lösung auf Sulphobrenztraubensäure einwirken, so erhält man eine flüssige bromirte Sulphobrenztraubensäure, welche eine syrupartige Flüssigkeit bildet, nicht krystallisirt und ein krystallisirbares, in Wasser lösliches Barytsalz bildet. (Bull. Soc. Par. **19**. 103.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Armstrong, Einwirkung von *Natrium auf Anilin*. Nach Angaben von Merz und Weith wirkt Natrium auf Anilin nicht ein. Vf. hat gefunden, dass dies nur für Temperaturen unter dem Siedepunkte des Anilins richtig ist; erhitzt man dagegen beide Körper in geschlossenen Röhren auf 200°, so entsteht unter Entwickelung von Wasserstoff eine harzige Substanz, die eine Mischung von $C_6H_5\,NaH\}N$ und $C_6H_5.Na_2\}N$ zu sein scheint. Methylamin wird selbst bei 250° von Natrium nur wenig angegriffen und Aethylamin gar nicht. (Chem. N. **27**. 81; Ber. Chem. Ges. **6**. 149.)

J. Stenhouse, Ueber die *Jodderivate des Orcins*. *Monojodorcin*, $C_7H_7JO_2$, erhält man, wenn man eine ätherische Lösung von Orcin mit Jod und Quecksilberoxyd schüttelt, den Aether abdestillirt, den Rückstand mit heissem Benzol auszieht und die durch Abkühlung erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren reinigt. Es ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 86°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, ist löslich in Aether und kochendem Alkohol, weniger in Benzol und Petroleum; seine ätherische Lösung geht durch Behandlung mit Jod und einem Metalloxyde, wie es scheint, in höhere Jodirungsstufen über. *Monojodresorcin*, $C_6H_5JO_2$, wird ganz ähnlich wie das vorhergehende dargestellt, ist farblos, krystallinisch und dem vorigen überhaupt ähnlich. (Chem. N. **26**. 279.)

J. Stenhouse, Ueber *Amidoderivate des Orcins*. Durch Oxydation von Triamidoorcin an der Luft entsteht eine basische Verbindung: Amido-Diimido-Orcin, $C_7H_5(NH_2)(NH)_2O_2$. Sie entsteht unter Wasserelimination und kann rein dargestellt werden, indem man ihr essigsaures Salz durch Ammoniak zersetzt. Die Base krystallisirt in kleinen Nadeln, die im auffallenden Lichte dunkelgrün metallisch glänzen, ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer löslich in Wasser und verdünntem Ammoniak, leicht löslich in Natronlösung mit schön blauer Farbe, entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Durch Natriumamalgam wird die Base in Triamidoorcin zurückverwandelt. Vf. hat verschiedene Salze dargestellt, welche sämmtlich krystallisiren: das Nitrat, Acetat, Oxalat, Pikrat und Hydrochlorat. (Chem. N. **27**. 49.)

Perkin, Ueber *Anthrapurpurin*. Dieser im rohen künstlichen Alizarin vorkommende Körper, dessen Abscheidung ziemlich umständlich ist, giebt bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_{14}H_8O_5$ führen. Anthrapurpurin sublimirt unter theilweiser Zersetzung, löst

sich wenig in Alkohol und in Aether, aber ziemlich leicht in kochendem Eisessige, aus dem er in Büscheln von kleinen orangegelben Nadeln auskrystallisirt. Mit wasserfreier Essigs. auf 150° erhitzt, liefert es Triacetylpurpurin, $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$, eine in blassgelben Schuppen krystallisirende, bei 220–222° schmelzende Verbindung. Mit Benzoylchlorid giebt das Anthrapurpurin *Tribenzylanthrapurpurin*, $C_{14}H_5(C_7H_5O)_3O_5$, einen dunkelgelben, bei 183 bis 185° schmelzenden, in Eisessig ziemlich löslichen Körper. Seinen Reactionen zu Folge bezeichnet Vf. das Anthrapurpurin als Anthrachinon, worin 3 Wasserstoffatome durch ebenso viele Hydroxyle ersetzt sind: $C_{14}H_5O_2(HO)_3$; es derivirt wahrscheinlich von einer Trisulphosäure des Anthrachinons. Mit wässrigem Ammoniak auf 100° erhitzt, giebt das Anthrapurpurin eine dunkel purpurrothe Verbindung, wahrscheinlich isomer mit Stenhouse's Purpurin. (Chem. N. **27**. 81; Ber. Chem. Ges. **6**. 149.)

Aug. Kekulé, Einwirkung von *Sulphocyanaten auf Benzoësäure*. Pfankuch hat vor einiger Zeit (C.-Bl. 1872. 759) Versuche über die Einwirkung von Rhodanbarium auf benzoësaurem Baryt beschrieben, wobei er neben *Benzonitril* und *Tolan*, wie er sich ausdrückt, fremde Kohlenwasserstoffe erhalten hat, aus denen dann durch Kochen mit Kali eine Säure gewonnen wurde, die er *Benzakrylsäure* nennt. Kekulé macht zunächst auf die Unwahrscheinlichkeit der Existenz einer solchen Säure, die zur Benzoësäure in derselben Beziehung stehen soll, wie Akrylsäure zur Essigsäure. aufmerksam. Er erinnert sodann daran, dass, fast gleichzeitig mit Pfankuch auch Letts Mittheilungen über die Einwirkung von Rhodankalium auf Benzoësäure gemacht hat (C.-Bl. 1872. 660), nach welchen hierbei wesentlich nur Benzonitril entsteht. Ferner theilt Kekulé mit, dass er durch **Williams** sowohl die Versuche von Letts als auch die von Pfankuch habe wiederholen lassen. Das Resultat war mit dem von Letts erhaltenen im Allgemeinen übereinstimmend, dagegen diente es nicht als Bestätigung der Pfankuch'schen Versuche. Es wurde in der That auch bei der Einwirkung von Rhodanbarium auf benzoës. Baryt der Hauptsache nach nur Benzonitril erhalten. Ausserdem fand man unzersetzte Benzoësäure und eine geringe Menge einer zähen krystallinischen Masse, welche ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe zu sein schien. Es schmolz in rohem Zustande bei 40°, durch Krystallisation mit Aether wurden bei 59° schmelzende Krystalle erhalten.

Kekulé hat ferner **Purper** veranlasst, die Einwirkung von Rhodanammonium auf Benzoësäure zu versuchen. Man erhielt beim Erhitzen einer Mischung von trocknem Ammoniumsulphocyanate und Benzoësäure im Verhältnisse der Moleculargewichte wesentlich Kohlenoxysulphit, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, welche entwichen, u. im Rückstande blieb *Benzamid*. Die Ausbeute war eine so befriedigende, dass sich diese Reaction wohl als eine Methode zur Darstellung des Benzamids empfehlen dürfte. Vermehrt man die Menge der Benzoësäure, so wird die Ausbeute an Benzamid nicht erhöht. Bei einem Versuche, bei welchem man zwei Moleküle Benzoësäure einwirken liess, wurde das zweite unverändert wieder gewonnen. Die Reaction verläuft also nur zwischen gleichen Molekülen. Diese Versuche tragen nun zur weiteren Aufklärung der von Letts erhaltenen Resultate (a. a. O.) bei. Zuvörderst zeigen sie einen Unterschied in dem Verhalten des Sulphocyanammoniums und dem des Sulphocyankaliums, indem bei Anwendung des ersteren Salzes vorwaltend Amid auftritt, während Letts durch Einwirkung des letzteren Salzes auf fette Säuren zwar auch Amide, dagegen bei Einwirkung desselben auf aromatische Säuren vorwiegend Nitrile erhielt. Kekulé erklärt dies folgendermaassen: Das erste Molekül der einwirkenden Säure erzeugt aus dem Sulphocyanate Sulphocyanwasserstoffs., während sich ein Ammonium-, resp. Kaliumsalz jener Säure bildet. Die freie Sulphocyanwasserstoffsäure wirkt nun, wenn man Kaliumsalz angewendet hat (Letts), auf ein zweites Molekül der angewendeten Säure ein und es entsteht durch Doppelzersetzung Säureamid und Kohlenoxysulphid. Bei Anwendung von Ammoniumsalz dagegen findet diese Umsetzung zwischen der freien Sulphocyanwasserstoffs. u. dem entstandenen Ammoniumsalze der einwirkenden Säure nicht Statt (Purper). Die Nitrilbildung ist eine secundäre Reaction. Sie tritt nach Letts bei den fetten Säuren zurück und erfolgt durch den Wasser entziehenden Einfluss des Kohlenoxysulphides auf das entstandene Amid (C.-Bl. 1872. 659). Bei den aromatischen Säuren scheint sie sich durch den wasserentziehenden Einfluss des entstandenen Kaliumsalzes auf das Amid zu vollziehen. Dies wurde durch einen directen Versuch bestätigt, welcher zeigte, dass 12 Grm. Benzamid bei der Destillation mit 17 Grm. benzoës. Kali 8 Grm. Benzonitril gaben. Benzoësäure-Ammoniak dagegen giebt unter gleichen Umständen kein Benzonitril. Hieraus erklärt es sich, weshalb Letts, der Sulphocyankalium anwandte, vorwiegend Benzonitril, dagegen Purper mit Sulphocyanammonium vorwiegend Benzamid erhielt. Auch wird diese Ansicht noch durch eine von **Müller** gemachte Beobachtung bestätigt, nach welcher bei dem Verfahren von Letts vorzugsweise Benzamid erhalten wird, wenn man rasch destillirt, dagegen nur Benzonitril, wenn längere Zeit erhitzt wird. Dass endlich bei fetten Säuren auch nach dem Letts'schen Verfahren vorwiegend Amide erhalten werden, scheint darauf hinzudeuten, dass die Amide der fetten Säuren schwerer als die der aromatischen Säuren von den zugehörigen Kalisalzen in Nitrile umgewandelt werden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 110.)

S. Grucarevic und **V. Merz**, Zur *Synthese der Ketone*. Erhitzt man Chlorbenzoyl u. Naphtalin mit Metallen, wie Eisen oder Zink, so entweichen Ströme von Salzsäure. Aus der Reactionsmasse wurden durch fractionirte Destillation, Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist etc. beträchtliche Quanta des sehr schön krystallisirten α-Naphtylphenylketons erhalten. Schmelzp. 75°. Dieser Körper war schon früher von Kollarits und Merz nach dem C.-Bl. 1872. 453 geschilderten Verfahren u. a. aus α-Naphtoësäure und Benzol erhalten worden. Ueber diese wie analoge andere Synthesen soll bald Näheres folgen. Die Vff. haben sich überzeugt, dass nach dem Principe der angeführten Synthesen auch andere Ketone erhalten werden können und werden später darüber berichten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 60.)

Ch. E. Groves, Bildung von *Naphtachinon* durch directe Oxydation von Naphtalin. Vf. beschreibt die Methode der Darstellung durch Einwirkung von Chromsäure auf Naphtalin in einer Lösung von Eisessig. Das Naphtachinon bildet feine gelbe Nadeln, welche beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor 1 Mol. Wasserstoff fixiren und zu farblosem, in Nadeln krystallisirendem Hydronaphtachinon werden. Wenn gleiche Moleculargewichte des Chinons und Hydrochinons in wässriger Lösung zum Sieden erhitzt werden, so entsteht ein intermediäres Chinon von dunkel purpurrother Farbe, welches dem grünen Hydrochinon der Benzolreihe entspricht. Derselbe Körper wird durch Einwirkung von schwacher Jodwasserstoffsäure auf Naphtachinon erhalten. (Chem. N. **26**. 307.)

A. B. Prescott, Ueber *Phenylsulphosäure*; Vortrag, gehalten in der American Pharmaceutical Association. (Chem. N. **26**. 269.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. Carles, Vertheilung der *Alkaloide in den Chinarinden*. (Bull. Soc. Par. **19**. 51.)

A. Boutin, Ueber ein reichliches Vorkommen von *Salpeter in Amarantus Blitum*. Vf. hat 100 Grm. Trockensubstanz dieser Pflanze eingeäschert und dadurch 16 Grm. Asche erhalten. Dieselbe wurde mit warmem destillirten Wasser erschöpft und das Filtrat zur Trockne gedampft. Der hierdurch erhaltene Rückstand wog 8 Grm. und Vf. erklärt ihn für kohlens. Kali. Der unlösliche Rückstand wog nach dem Trocknen ebenfalls 8 Grm. Hieraus nun schliesst Vf. (andere Angaben finden sich im Originale durchaus nicht), dass die 100 Grm Trockensubstanz so viel Salpeter enthalten haben, als den 8 Grm. für kohlens. Kali erklärten Salzes entspricht, d. h. 11,68 Grm. salpeters. Kali. Vf. unterlässt ferner nicht, hieran weitgehende Betrachtungen zu knüpfen. Er sieht Amarantus Blitum als eine Salpeter erzeugende Pflanze an, welche den dazu nöthigen Stickstoff nicht aus dem Boden (er hat den Boden mit Wasser erschöpft und darin keinen Salpeter gefunden), sondern direct aus der Luft in freiem Zustande schöpft und innerhalb ihres Organismus diesen Stickstoff zu Salpetersäure oxydirt. Er unterlässt auch nicht, auf die Wichtigkeit dieser Pflanze hinzuweisen, da sie eine reiche Quelle für die Salpetergewinnung biete und vielleicht, wenn einmal die Salpeterzufuhr abgeschnitten sei, eine ähnliche Rolle spielen könnte, wie seit der Continentalsperre für die Zuckergewinnung die Rübe etc. (C. r. **76**. 413.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Church, Neue Analysen von einigen mineralischen *arsen- und phosphorsäurehaltigen Verbindungen*. *Apatit*. Vf. fand in reinen Krystallen dieses Minerales, von Murcia in Spanien, nahezu 1 p. c. mehr Trikaliumphosphat und ungefähr 2 p. c. weniger Fluorkalium (Substitution durch Chlorkalium in Betracht genommen) als für die Formel $Ca_5 3P\Theta_4F$ erfordert wird. Das spec. Gew. dieses Apatits ist 3,25. — *Arseniosiderit* (Arsenikalkies). Mehrere Analysen eines von Romanech bei Maçon stammenden, besonders reinen Specimens führten zur Formel $(5Ca\Theta)(Fe_2\Theta_3)(H_2\Theta)\}3As_2\Theta_5 + [3Fe_2\Theta_3, 2H_2\Theta]$. Die Richtigkeit dieser Ausdrucksweise wird durch die unabhängige Existenz eines in obiger Art zusammengesetzten Eisenoxydhydrates, des Xantosiderits, das in seinem Habitus grosse Aehnlichkeit mit dem Arseniosiderit zeigt, bestätigt. — *Childrenit*. Zahlreiche Analysen eines aus der Nähe von Tavistock in der Grafschaft Devon herrührenden Musters dieses seltenen und schönen Phosphates veranlassen den Vf., demselben die Formel $(5Fe\Theta)(2Mn\Theta)(2H_2\Theta)\}3P_2\Theta_5 + 2[Al_2\Theta_3, 3H_2\Theta]$ beizulegen. — *Ehlit*. Drei aus Cornwall kommende Stücke dieses Minerales gaben bei der Analyse Zahlen, aus denen die Formel $3Cu\Theta, P_2\Theta_5 + 2[Cu\Theta, H_2\Theta] + aq$ abgeleitet wurde. Vf. weist dem Ehlit unter den Kupferphosphaten jene Stellung an, welche Cornwallit unter den Kupferarsenaten einnimmt. — *Tyrolit*. Dem Vf. zu Folge soll dieses Mineral, gleich dem Chalcophyllit, womit es grosse Aehnlichkeit besitzt, sehr hygroskopisch sein. Der kohlensaure Kalk, den es erhält, ist ein wesentlicher und integraler Theil desselben. Sieht man von dem hygroskopischen Wasser (7 p. c.) ab, so lässt sich die Zusammensetzung des Tyrolits so formuliren: $\left.\begin{matrix}3Cu\Theta\\ Ca\Theta\end{matrix}\right\}\begin{matrix}P_2\Theta_5\\ C\Theta_2\end{matrix} + 2[Cu\Theta, H_2\Theta] + 2aq.$ — *Wavellit* (Thonerdephosphat). Die Untersuchung von einigen reinen Mustern aus der Easton-Grube in der irländischen Grafschaft Cork deutete auf eine durch $2[Al_2\Theta_3, P_2\Theta_5] + Al_2O_3, 3H_2\Theta + 8aq$

ausdrückbare Zusammensetzung, wenn entsprechender Abzug für Fluor gemacht und das hygroskopische Wasser vernachlässigt wird. (Chem. N. **26**. 101; Ber. Chem. Ges. **5**. 1061.)

C. Rammelsberg, Ueber die *chemische Natur des Stauroliths*. Der Staurolith vom Gotthardt ist $H_2R''_3Al_6Si_4O_{24}$, entsprechend $R'_{22}Si_3O_{17}$, oder einer Verbindung von Drittel- u. Viertelsilicaten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 127.)

Wallace Young, Ueber die *Zusammensetzung einiger Zeolithe*: Analcim, Thomsonit, Natrolith, Stilbit, Prehnit. (Chem. N. **27**. 55.)

J. Anderson, Ueber die *vulkanischen Gase des Vesuvs*. (Chem. N. **26**. 309.)

7. Analytische Chemie.

Ph. Holland, Ueber die *Bestimmung des Schwefels in den Pyriten*. (Chem. News **27**. 15.)

Nich. Glendinning und **Alfr. Edger**, Ueber eine *Fehlerquelle bei der Analyse der Pyrite*. (Chem. N. **27**. 13.)

F. Stolba, Eine neue *Reaction der tellurigen Säure*. Vf. macht darauf aufmerksam, dass beim Erhitzen einer Lösung von telluriger Säure in überschüssiger Kali- oder Natronlauge mit Traubenzucker metallisches Tellur in Form eines schwarzen Pulvers abgeschieden wird. Wendet man verdünnte Lösungen, sowie eine hinreichende Menge von Traubenzucker an und erhitzt längere Zeit, so soll, nach des Vf's. Versuchen, die Reduction so vollständig erfolgen, dass die filtrirte Flüssigkeit sich bei Prüfung mit den entsprechenden Reagentien als vollkommen tellurfrei erweist. Stolba glaubt, dass sich auf dies Verhalten vielleicht eine Tennung des Tellurs vom Selen gründen lasse, da nach seinen bisherigen Versuchen die selenige Säure unter gleichen Umständen durch Traubenzucker nicht reducirt wird. (Ztschr. anal. Chem. **11**. 437.)

G. Küstel, *Auffindung des Tellurs u. Schwefels in Erzen* ohne Anwendung von Wärme. Bekanntlich kann das Tellur ohne sonderliche Mühe in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit Hülfe des Löthrohres an den zunächst der Probe abgesetzten wasserhellen Tröpfchen erkannt werden, jedoch erhält man diese Reaction nicht oder ganz unzuverlässig, wenn Erz direct zur Probe genommen wird, in welchem noch andere Metalle vorkommen und der Tellurgehalt gering ist. In den Vereinigten Staaten von Amerika kommen Tellurerze häufig vor. So findet man in Californien in der Stanislaus-Mine und Golden Rule den Petzit, Altait, Calaverit ($AuTe_4$ nach Genth), in Nevada in Jeferson Canon kommt Tellurgold in reichem Silbererze vor, im Idaho-Territorium in Waren's Diggings wird Gold gewaschen, das reich an Tellurgold ist. Sehr reich kommt es auch im Colorado-Territorium vor in der Red Cloud-Miene. Ferner findet man in Californien den Melonit, (Ni_2Te_3, Genth), im Montana-Territorium den Montanit, (BiO_3TeO_3HO, Genth) und in den Staaten Virginia, Georgia und North-Carolina wird Tetrady mit ($BiS_3 + 2BiTe_3$) gefunden. In Belmont, Nev., wurde dem Vf. Erz von Jeferson Canon vorgezeigt, um zu erfahren, ob es sich direct ohne Röstung in Pfannen amalgamiren lässt, es wurde auch bemerkt, dass ein unbekannter Stoff darin enthalten sei, welcher das Silber in der Capelle, nachdem es geblickt, im Erstarrungsmomente flach auf der ganzen Capellenfläche ausbreitet und dabei feine Kügelchen wegspritzt. Diesen Umstand fand Vf. bestätigt.

Das Erz sieht aus wie ein dunkler Sandstein und enthält 10,700 Dollars in Silber und 2000 Dollars in Gold zur Tonne. Da bei dem hohen Gehalte dennoch kein Freigold zu sehen war, so war die Vermuthung nahe, dass es als Tellurgold im Erze enthalten sein mag. In Ermangelung irgend welcher Reagentien mit Ausnahme des Natriums, welches in den meisten Amalgamationsmühlen vorräthig ist, hat Vf. letzteres, auf Grund der bekannten violetten Farbe des Tellurnatriums, als Reagens in folgender Weise gebraucht: zuerst bereitet man Quecksilber-Natrium-Amalgam, einfach durch Eintauchen kleiner Stückchen Natriums an einem zugespitzten Holzstäbchen in wenig erwärmtes Quecksilber, am besten in einem kleinen hessischen Tiegel, aber so, dass das Natrium beim Eintauchen vom Quecksilber vollkommen bedeckt bleibt, bis man ein dumpfes Verpuffen wahrnimmt. Ein erbsengrosses Stück Natrium in zwei oder drei Theile geschnitten, reicht hin für ein oder zwei Unzen Quecksilber. Es lässt sich in verschlossenen Gläschen gut aufbewahren. Das zu untersuchende Erz wird zerrieben (nicht zu fein), in ein Porcellan-Abdampfschälchen eingetragen, etwa eine kleine Priese davon u. ein wenig Wasser nebst $^1/_4$ oder $^1/_3$ Loth Quecksilber zugesetzt und hierauf ein kleines Kügelchen von Hanfkorngrösse des bereiteten Natrium-Amalgams auf das Quecksilber fallen gelassen. Ist Tellur gegenwärtig, so färbt sich das Wasser augenblicklich schön violet, wobei man das Schälchen wenig herum schwengt. Ist Schwefelerz ebenfalls vorhanden, so darf man nur einen Tropfen des Wassers auf blankes Silber geben, welches in kurzer Zeit schwarz oder braun erscheint. Ein stecknadelkopfgrosses Stückchen des oben erwähnten Silbers, das sich nach dem Abtreiben auf der Capelle ausbreitete, färbte das Wasser intensiv violet auf selbe Weise behandelt, ein Beweis, dass das Ausbreiten des Silbers dem Tellur zugeschrieben werden muss. Es kommen aber Fälle vor, wo das Erz nebst Tellur auch Schwefelverbindungen des Silbers oder Eisens

enthält. In diesem Falle wird das augenblicklich gebildete Schwefelnatrium wahrscheinlich von vorkommenden Oxyden Schwefeleisen bilden, welches das Wasser so dunkel färbt, dass die Tellurfarbe nicht zum Vorschein kommt. Ist dies der Fall, nämlich wenn das Wasser dunkelbraun erscheint, so giesst man dasselbe ab, so dass Quecksilber und Erz zurückbleibt, giesst neuerdings reines Wasser darauf und fügt Natrium-Quecksilber zu. Erscheint das Wasser wieder sehr dunkel, so wird nochmals abgegossen und die Zusätze wiederholt. Die violette Färbung kommt dann noch immer sehr deutlich zum Vorschein wenn Tellur gegenwärtig war. Man erhält da oft eine sehr starke Reaction, wo in der an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit demselben Erze entweder gar keine Tellur-Tröpfchen erscheinen, oder wegen anderer flüchtigen Metalle der Niederschlag unkenntlich wird. (Oesterr. Zeitschr. 21. 109.

N. Davies, Eine Lösung von *unterchlorigsaurem Kalke* mit etwas Brom versetzt ist vortheilhafter, als die Lösung des Salzes allein zum *Niederschlagen von Kobalt* aus Lösungen, worin dieses mit Nickel gemengt vorhanden ist. (Chem. N. 27. 44.)

F. A. Flückiger, Zur *Prüfung des Jodkaliums*. Vf. giebt zu den über diesen Gegenstand in der Pharmacopoea helvetica aufgestellten Vorschriften einige Erläuterungen, aus denen u. A. hervorzuheben ist, dass man, um auf Chlor zu prüfen, sich nicht lediglich auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak zu beschränken braucht. Vielmehr lässt sich auch noch das Vermögen des Chlors verwerthen unter der Einwirkung von conc. Schwefelsäure Sauerstoff aus der Chromsäure zu verdrängen und eine flüchtige Chlorchromsäure, CrO_2Cl zu bilden, welche sich sehr leicht erkennen lässt und für das Chlor Beweiskraft besitzt, weil die entsprechenden Verbindungen des Jods und Broms unter denselben Umständen nicht auftreten, überhaupt noch nicht bekannt sind. Zur Prüfung auf Brom schlägt die Pharmakopöe eine quantitative Probe vor, welche sich darauf gründet, dass zur Zersetzung von 170 Thln. salpeters. Silbers nöthig sind: 74,5 Thle. Chlorkalium, 119 Bromkalium und 166 Jodkalium. 166 Thle. Bromkalium oder Chlorür können also durch 170 Thle. Silbernitrat nicht vollständig zersetzt werden, so dass im Filtrate vom Silberniederschlage noch Bromür oder Chlorür vorhanden sein muss, wenn das Jodkalium in irgend erheblicher Weise damit verunreinigt war. Zur Ausfällung des Jods aus 49 Thln. Jodkalium wären 50,1 Thle. Silbernitrat erforderlich. Nach der Klärung der zusammengegossenen Auflösungen zeigt eine auf ferneren Zusatz von Silber im Filtrate eintretende Fällung nothwendig die Gegenwart von Brom oder Chlor an. Denn das Jod besitzt die stärkste Neigung zur Vereinigung mit Silber; Chlorsilber wird durch Bromkalium, Bromsilber durch Jodkalium zersetzt. Ruft also die Silberlösung in dem erwähnten Filtrate einen Niederschlag hervor, so lässt sich derselbe mittels Ammoniaks leicht in Lösung bringen, wenn er aus Chlorsilber, nicht aber, wenn er aus Bromsilber besteht. Dasselbe Verfahren kommt auch bei Bromkalium zur Anwendung, hier aber nach beiden Richtungen hin. Bei völliger Reinheit des Bromkaliums, welche leichter zu erreichen ist, als bei Jodkalium, setzen sich genau 10 Silbernitrat und 7 Bromkalium zu Bromsilber und Kaliumnitrat an. Das Filtrat darf also weder Silber noch Brom enthalten oder doch nur eben Spuren. Hieran knüpfen sich noch Bemerkungen über die vor der Prüfung auszuführende Reinigung des Salzes, sowie einige Vorschläge über Prüfung auf etwa vorhandenes Cyankalium. (N. Rep. Pharm. 22. 68.)

R. Fresenius, Ueber die *Bestimmung des Mangans auf gewichtsanalytischem Wege*. (Forts. von C.-Bl. 1873, 26.) Die weiteren Resultate, welche die Versuche des Vfs. ergeben haben, sind folgende: Die Methode von Guyard (Fällung als Manganhyperoxydhydrat) verdient keine Empfehlung. — Was die Fällung des Mangans als oxalsaures Manganoxydul betrifft, so kann dieselbe bei Bestimmungen, welche auf Genauigkeit Anspruch machen, nicht angewendet werden, da das oxals. Manganoxydul auch bei Zusatz von sehr viel fast absoluten Weingeist nicht vollständig niederfällt. Vernachlässigt man bei den Bestimmungen die in dem Filtrate und Waschwasser gebliebenen Mengen Manganoxydul und berechnet das Mangan nur aus dem Niederschlage des Oxalats, so erhält man nicht ganz 99 p. c. des vorhandenen. — Die Bestimmung des Mangans als pyrophosphorsaures Manganoxydul nach W. Gibbs ist bequem und liefert Resultate, welche nur um ein sehr Geringes (bei Mengen von etwa 0,4—0,5 Grm. nur um wenige Mgrm.) zu niedrig sind. Der Verlust rührt hauptsächlich vom Auswaschen her, weshalb ein Saugfilter, bei dessen Anwendung man mit einer geringeren Menge Waschwasser auskommt, zu empfehlen ist. Kaltes Wasser ist zum Auswaschen geeigneter als heisses, weil das phosphorsaure Ammon-Manganoxydul in diesem etwas löslicher ist als in jenem. Will man den geringen Verlust vermeiden, der dadurch entsteht, dass etwas des Niederschlages in das Filtrat und Waschwasser übergeht, so verdampft man diese in einer Platinschale fast zur Trockne, fügt Salzsäure zu bis sauer, erhitzt zum Sieden, fügt phosphors. Natron und Ammon hinzu etc. und bestimmt die kleine Menge des so noch zu erhaltenden Niederschlages besonders. — Einige darauf folgende Versuchsreihen beziehen sich auf das Studium aller einschlagenden Umstände bei der Bestimmung des Mangans als Sulphür, und endlich macht Vf. einige Angaben über das Verhalten des *Manganchlorürs beim Glühen mit Salmiak*. Man ist gewohnt, das Manganchlorür als einen sehr schwer flüchtigen Körper zu betrachten, und in der That verflüchtigt sich

reines Manganchlorür nicht unter dem Schmelzpunkte des Glases, und da auch H. Rose beim Glühen des Manganoxyduloxyds mit Salmiak bei Abschluss der Luft zwar einen Uebergang des Manganoxyduloxyds in Chlorür, aber nicht eine Verflüchtigung von Manganchlorür beobachtete, so glaubte man bisher, aus viel Chlorammonium enthaltenden Manganlösungen jenes dadurch ohne Manganverlust entfernen zu können, dass man die Lösung verdampfte und den Rückstand erhitzte, bis der Salmiak sich verflüchtigt hatte. Da aber Vf. beim Erhitzen von manganhaltigem Eisen im Chlorstrome wiederholt beobachtet hatte, dass sich Manganchlorür mit dem Eisenchloride verflüchtigte, so hielt er es für geboten, auch der Frage, wie sich Manganchlorür beim Erhitzen mit Chlorammonium verhält, näher zu treten. Seine Versuche ergaben, dass man beim Glühen von Manganverbindungen mit Salmiak stets durch Verflüchtigung von Manganchlorür einen sehr merklichen Manganverlust erleidet. — Endlich theilt Vf. noch die Resultate einer Prüfung der von Hugo Tamm (C.-Bl. 1872. 649) angegebenen Methode zur Ausfällung des Mangans mit. (Ztschr. anal. Chem. 11. 413.)

Yvon wendet zur *Bestimmung des Harnstoffes* unterbromigsauren Kalk an. (Bull. Soc. Par. 19. 3.)

E. Salkowski, Ueber die *Bestimmung des Kalis im Urin* mit Weinsäure. Vf. versuchte die Kalibestimmung im Urin nach folgender Methode auszuführen, die jedoch keine befriedigenden Resultate lieferte. Es wurden stets 200 C.-C. Harn bis auf ca. 15 C.-C. im Wasserbade eingedampft, zur Abscheidung der Urate erkalten gelassen, wenn nöthig etwas verdünnt und filtrirt, so dass die Gesammtmenge des Filtrates nie mehr wie 40 C.-C. betrug. Wenn man richtig zu Werke geht, sind die letzten Tropfen des Filtrates farblos und man hat die Kalisalze vollständig im Filtrate. Dann wurden 5 C.-C. völlig concentrirte Weinsäurelösung hinzugesetzt und 24 Stunden im Kalten stehen gelassen, die über den Krystallen stehende Flüssigkeit klar abgegossen (wenn sich Krystalle an der Oberfläche der Flüssigkeit befinden, so lassen sie sich leicht mit einem Glasstabe untertauchen und zu Boden senken), die Krystalle im Becherglase einmal mit schwachem Alkohol abgespült, dann mit ca. 80 procentigem Weingeiste auf ein Filter von glattem Papiere gebracht und 2 bis 3 Mal mit Alkohol gewaschen. Das Filter wird dann mit den Krystallen bei gelinder Wärme getrocknet. Die Krystalle lassen sich ohne wägbaren Verlust und ohne dass man nöthig hat, Papierfasern mitzunehmen, auf ein Uhrglas bringen und wägen. Man erspart so das Trocknen und Wiedertrocknen des Filters. Ebenso ist es durchaus unnöthig, die Weinsteinkrystalle längere Zeit bei 100° zu trocknen. Sobald sie äusserlich völlig trocken erscheinen (was sogar durch längeres Liegenlassen in trockner Luft zu erreichen ist) verlieren sie, selbst nach dem Zerreiben, durch längeres Trocknen bei 100—110° nicht mehr wie etwa $^1/_2$ Mgrm. auf 1 Grm., eine Quantität, die bei dieser Bestimmung ja nicht in Betracht kommt. Bei der vergleichenden Bestimmung des Kalis nach dieser Methode und mit Platinchlorid, zeigte es sich nun zunächst, dass der Kaligehalt stets zu hoch ausfiel, sobald das erhaltene Salz als reines, zweifach weinsaures Kali mit 25,04 p. c. K_2O berechnet wurde. A priori hätte man weniger erwarten müssen, da ja das saure weinsaure Kali weit löslicher ist, wie das Kaliumplatinchlorid, es war also klar, dass der aus dem Urine ausgefällte Weinstein noch Verunreinigungen enthielt. Als solche ergaben sich saures weinsaures Ammoniak, Spuren von Natron und Phosphorsäure (letztere jedoch nicht constant). Damit war es klar, dass die Methode ziemlich unbrauchbar sei, denn die Menge des weinsauren Ammons musste wechseln nach dem Gehalte des Harns an Ammonsalzen und wohl auch nach der wechselnden Menge von Ammonsalzen, die sich beim Abdampfen bildete. Es zeigte sich nun in der That, dass der Weinsteinniederschlag aus demselben Urine nicht immer ganz genau gleich viel Kali enthielt, auch bei möglichst genauem Einhalten desselben Verfahrens. Die Schwankungen betrugen bis zu 2 p. c., während der Fehler der Methode der Kalibestimmung im Weinsteine (von Kemmerich) bei recht sorgfältigem Arbeiten nicht mehr wie $^1/_{10}$ p. c. ist, wovon sich Vf. durch doppelte Bestimmungen an ein u. demselben Niederschlage überzeugte. Bestimmt man nun die Quantität des in dem Niederschlage wirklich enthaltenen Kalis und legt dieses der Rechnung zu Grunde, so erhält man in der That bei der Fällung mit Weinsäure constant etwas geringere Werthe, wie bei der Fällung mit Platinchlorid. Für einigermaassen genaue Bestimmungen ist das einfache Verfahren der Ausfällung mit Weinsäure und Wägung des Niederschlages also nicht zu brauchen. Approximative Werthe ergeben sich, wenn man aus mehreren Bestimmungen des Weinsäuresalzes das Mittel nimmt und für den Kaligehalt eine empirische Zahl, etwa 23 p. c., annimmt. (Arch. der Physiologie 6. 209; Ztschr. anal. Chem. 11. 474.)

Ueber den Zustand gesättigter und übersättigter Lösungen,

von

Dr. Al. Handl.

Ein Versuch, die früher von dem Vf. (C.-Bl. 1873. 10) ausgesprochene Ansicht über die Molecular-Constitution der Flüssigkeiten auch zu einer Erklärung der Vorgänge bei der Auflösung* eines festen Körpers in einer Flüssigkeit zu verwenden, zeigte bald, dass dies noch nicht möglich ist, ehe man anderweitig zu genaueren Kenntnissen über die Eigenschaften der Moleküle gelangt ist; denn es lassen sich a priori so viele Verhältnisse und darauf begründete Vorgänge angeben, welche alle ein Losreissen der Theilchen eines festen Körpers und deren flüssige Ausbreitung zwischen den Flüssigkeitstheilchen zur Folge haben müssten, dass man vorläufig gar keinen von ihnen als den wahrscheinlicheren zu erkennen im Stande ist. Um zu erfahren, welche Vorgänge eigentlich die Auflösung bedingen, müsste man erst im Einzelnen wissen, welches die Massen, Geschwindigkeiten, Distanzen und allenfalls auch die Wirkungssphären der Moleküle in den bei der Auflösung betheiligten Körpern sind; man müsste die Verhältnisse dieser einzelnen Daten bei löslichen und nicht löslichen festen Substanzen und den betreffenden Flüssigkeiten nach einer allgemein gültigen Regel verschieden finden, um dann aus allen überhaupt denkbaren Vorgängen diejenigen heraussuchen zu können, welche wirklich statthaben und die beobachteten Thatsachen bedingen. Die nächste Vorarbeit, zu diesem Ziel zu gelangen, wäre eine nach den Methoden der Naturgeschichte entworfene Charakteristik der einzelnen Flüssigkeiten und der in jeder von ihnen löslichen und unlöslichen Substanzen.

Es ist klar, dass eine solche Erklärung gleichzeitig auch über verwandte Thatsachen, über die Umstände z. B., von denen das Benetzen oder nicht Benetzen eines festen Körpers durch eine Flüssigkeit abhängig ist, Auskunft geben müsste; denn mit der blossen Stärke der Anziehungskräfte (Cohäsion und Adhäsion) reichen wir nicht mehr aus, sobald wir die Moleküle nicht mehr als ruhend ansehen dürfen, sondern ihre Bewegungszustände mit in Betracht ziehen müssen.

Obwohl demnach die Bewältigung dieser Aufgabe vorläufig noch dahingestellt bleiben muss, ergab sich während der vorhin erwähnten Ueberlegungen eine sehr einfache Erklärung des Zustandes gesättigter Lösungen und der eben so häufig eintretenden Uebersättigung. Bisher hat man weder für das Gesetz, dass eine Flüssigkeit in Berührung mit einem fremden Körper nicht mehr als eine bestimmte Menge desselben in den flüssigen Zustand überzuführen und sich mit demselben zu mischen vermag, noch für die schon zur zweiten Regel gewordene Ausnahme, dass die Flüssigkeit doch eine grössere als jene angebliche Maximalmenge des fremden Körpers in flüssiger Form in sich enthält, eine Erklärung aufgestellt; man musste sich damit begnügen, die quantitativen Verhältnisse in dieser Beziehung so gut als möglich festzustellen, und konnte nur constatiren, dass keine einfachen oder allgemeinen Beziehungen zwischen der Löslichkeit und anderen Eigenschaften der Körper, z. B. Aequivalentgewicht, Dichtigkeit u. s. w. zu bestehen scheinen. Solche Beziehungen und überhaupt ein begründender Aufschluss über die quantitativen Verhältnisse der Löslichkeit werden sich wohl nur im Zusammenhange mit einer

* Vf. bemerkt, dass er die öfters vorkommende Anwendung eines und desselben Wortes für verschiedene Begriffe unter allen Umständen für verwirrend und schädlich hält, und daher speciell hier unter „Auflösung" den Vorgang des Zerfallens der Moleküle eines festen Körpers u. ihrer Ausbreitung zwischen den Flüssigkeitstheilchen versteht, während er die daraus entstehende, die beiden Substanzen enthaltende Flüssigkeit als „Lösung" bezeichnet. Eine „Lösung" entsteht also durch „Auflösung" eines festen Körpers in einer Flüssigkeit.

näheren Einsicht in die mechanischen Vorgänge bei der Auflösung ergeben; aber auch ohne bestimmte Voraussetzungen oder Kenntnisse über jene Vorgänge kann man folgende Betrachtungen anstellen:

Bringt man eine lösliche feste Substanz in Gestalt eines Pulvers oder grösserer unregelmässig geformter Stücke in ein Lösungsmittel, aber in einer grösseren als der zur vollständigen Sättigung nothwendigen und hinreichenden Menge, so bleibt ein Theil derselben zwar ungelöst, aber nicht auch unverändert. Man beobachtet vielmehr, wenn die Lösung in einem vollkommen verschlossenen Gefässe, bei möglichst constanter Temperatur und geschützt gegen Erschütterungen von aussen gehalten wird, nach längerer Zeit eine vollständige Umwandlung des ungelösten Ueberschusses. Die einzelnen, früher getrennten Körner wachsen zusammen, nehmen eine vollständig krystallinische Structur in der ganzen vereinigten Masse und nicht selten auch eine gut entwickelte äussere Krystallform an. Daraus folgt, dass ein fester Körper auch in einer gesättigten Mutterlauge durchaus nicht gegen die Angriffe der Flüssigkeit geschützt ist, und dass sich die Gesammtheit der daselbst in fester und flüssiger Form befindlichen Theile des gelösten Körpers in einem Zustande des beweglichen Gleichgewichtes befindet. Der Vorgang, durch welchen ein Molekül eines festen Körpers gezwungen wird, sich der dasselbe bis dahin beherrschenden Cohäsion zu entziehen und selbst flüssig in das Lösungsmittel hinaus zu treten, mag was immer für einer sein, er wiederholt sich fortwährend an der Grenze der beiden Körper; es steht ihm aber auch ein anderer, gewissermassen umgekehrter Vorgang zur Seite, durch welchen ein bisher gelöstes Molekül, an der Grenze zwischen der Flüssigkeit und dem festen Körper angelangt, wieder von dem letzteren erfasst und festgehalten wird. Dieser zweite Vorgang findet unter sonst gleichen Umständen offenbar desto häufiger statt, je mehr von der festen Substanz in der Lösung enthalten ist. In einer Lösung, welche noch mit fester Substanz in Berührung steht, findet ein fortwährendes Auflösen einerseits, und Auskrystallisiren andererseits Statt, und sie heisst gesättigt, wenn die beiden Vorgänge in gleichem Maasse statthaben, d. h. wenn die in jeder Zeiteinheit neu in die Lösung tretende Menge des festen Körpers ebenso gross ist als die gleichzeitig auskrystallisirende. Unter dieser Bedingung allein ist auch der Salzgehalt der Lösung ein constanter; man hätte aber Unrecht, wenn man aus der Unveränderlichkeit der in die Lösung eintretenden Salzmenge den Schluss ziehen wollte, dass sie zur weiteren Auflösung fester Substanz oder zur erhöhten Aufnahme derselben unfähig sei, dass der Flüssigkeit gewissermassen eine bestimmte Capacität für diesen oder jenen Stoff zugeschrieben und dass diese nicht überschritten werden könne.

Dass der Sättigungszustand einer Lösung nicht auf einer specifischen Capacität der Flüssigkeiten beruht, scheint auch aus dem Verhalten der Colloidsubstanzen (wie Leim, Gummi, Harze u. s. w.) hervorzugehen; sie haben keine Sättigungsgrenze, sie lösen sich in den überhaupt zu ihrer Auflösung geeigneten Flüssigkeiten in unbegrenzten Mengen auf, so dass die Lösungen als dickflüssige und weiche Körper in allen Abstufungen bis zum allmäligen Uebergang in den Zustand vollkommener „Festigkeit", sogar verbunden mit bedeutender Sprödigkeit, auftreten. Die gegenseitige Anziehung ihrer Moleküle wird also nie mehr grösser als die von den Flüssigkeitstheilchen auf sie ausgeübte, sie finden in ihren gegenseitigen Einwirkungen auf einander keine Veranlassung sich aus der Flüssigkeit in festem Zustande auszuscheiden. Diese Auffassung stimmt auch mit der Thatsache überein, dass sie sämmtlich amorph sind, also kein Bestreben zu regelmässiger Aneinanderlagerung ihrer Theilchen erkennen lassen.

Der Zustand einer gesättigten Lösung eines krystallinischen Körpers ist also sehr ähnlich dem Zustande eines mit Dampf von irgend einer Flüssigkeit gesättigten Raumes, welcher ja ebenfalls auf der Gleichheit der in jeder Zeiteinheit ausgesendeten u. wieder condensirten Dampfmengen beruht; der Unterschied zwischen beiden

besteht eigentlich, ausser der Verschiedenheit der Aggregatzustände, nur noch darin, dass bei der Aussendung und Condensation der Dämpfe die Beschaffenheit des etwa noch vorhandenen Mittels (Luft z. B.) gleichgültig und nicht von wesentlichem Einflusse ist, während bei der Auflösung die Moleküle der Flüssigkeit wesentlich mitwirken, und durch ihre Beschaffenheit die stattfindenden Vorgänge bedingen. Diese Vergleichung wird noch deutlicher und die Uebereinstimmung noch vollkommener, wenn wir den Begriff der Lösung etwa erweitern und nicht blos für feste, sondern auch für gasförmige Körper gelten lassen; in der That hindert uns gar nichts, die sogenannte Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit, wie es ohnehin öfters geschieht, eine Auflösung desselben zu nennen, und Verf. hat diese Begriffserweiterung früher schon stillschweigend vorausgesetzt, indem er das Sättigungsgesetz in der für Auflösung und Absorption gleich anwendbaren Form aussprach, dass eine Flüssigkeit in Berührung mit einem fremden Körper (sei er also fest oder gasförmig) nur eine bestimmte Menge desselben und nicht mehr in den flüssigen Zustand überführen und sich damit vermischen kann. Bei der Aufnahme eines Gases durch eine Flüssigkeit lassen sich offenbar alle von Clausius für das Verhalten der Dämpfe zu einer Flüssigkeit, aus der sie aufgestiegen sind, ausgesprochenen Anschauungen wieder anwenden, mit dem einzigen Unterschiede, dass man es hier mit den gegenseitigen Einwirkungen verschiedenartiger, statt gleichartiger Moleküle zu thun hat. Damit wird auch das Gesetz, dass die Menge des von einer Flüssigkeit absorbirten Gases nicht von dem ganzen auf der Flüssigkeit lastenden Drucke aller umgebenden Gase, sondern nur von dem Partialdrucke des zu absorbirenden Gases abhängig und zwar demselben proportional ist, unmittelbar klar; denn mit der eigenen Spannkraft eines über der Flüssigkeit befindlichen Gases wächst die Zahl der in der Raumeinheit vorhandenen Moleküle desselben, und im gleichen Verhältnisse steigert sich die Wahrscheinlichkeit des Eintreffens solcher Vorgänge, durch welche ein Gasmolekül in der Flüssigkeit festgehalten (absorbirt) wird.

Es ist klar, dass auch die Mischungen zweier Flüssigkeiten sich unter demselben Gesichtspunkte betrachten lassen, welcher für die Lösungen maassgebend ist; weichen die Beschaffenheiten ihrer Moleküle in gewissen, vorläufig noch nicht näher bekannten Beziehungen nur wenig von einander ab, so verhält sich jede von ihnen zur anderen wie ein Collolid zu seinem Lösungsmittel und sie mischen sich in jedem beliebigen Verhältnisse mit einander; im entgegengesetzten Falle, wenn die maassgebenden Eigenschaften ihrer Moleküle sehr verschieden sind, verhält sich jede Flüssigkeit zur anderen wie ein löslicher, krystallisirbarer, fester Körper, bei welchem das Gleichgewicht zwischen dem Auflösen und Niederschlagen der Theilchen den Sättigungszustand herbeiführt. Zwei solche Flüssigkeiten, in einem Gefässe nach Maassgabe ihrer spec. Gewichte übereinander gelagert, verhalten sich so, dass jede von ihnen eine gewisse kleine Quantität der anderen in Lösung aufnimmt. Nimmt bei einem solchen Versuche die Gewichtseinheit einer Flüssigkeit F_1 ein Maximalgewicht p_1 von einer zweiten Flüssigkeit F_2, diese hingegen das Maximalgewicht p_2 von der ersteren auf, so müsste man sagen, wenn man eine specifische Capacität der einen Flüssigkeit für die andere annehmen wollte: die Gewichtseinheit der Flüssigkeit F_1 kann von der anderen (F_2) jede beliebige Menge (m) aufnehmen, welche entweder: $m \leqq p_1$ oder $m \geqq \frac{1}{p_2}$ ist; solche Gewichtsmengen aber, welche zwischen p_1 und $\frac{1}{p_2}$ liegen, können nicht aufgenommen werden. Wenn man auch bei sonstigen Lösungen eine begrenzte Capacität einer Flüssigkeit für fremde Moleküle annehmen wollte, so würde doch eine solche, mit einer Unterbrechung von bedeutender Ausdehnung behaftete, sonst aber unbegrenzte Capacität zu viel des Unwahrscheinlichen an sich haben.

Dass die ihrer Art nach bisher noch ganz unbestimmt gelassenen molecularen Vorgänge, welche die Auflösung bedingen, jedenfalls wesentlich von den Geschwindigkeiten der Molektile, also von der Temperatur abhängen, ist offenbar; der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeitsverhältnisse im Einzelnen aber kann erst mit der genaueren Kenntniss jener molecularen Vorgänge selbst aufgeklärt werden.

Die Entstehung und das Verhalten der übersättigten Lösungen lassen sich nach den für die gesättigten angenommenen Grundsätzen leicht erklären und stehen mit denselben in Einklang. Uebersättigung einer Lösung tritt niemals während der directen Auflösung ein, weder bei festen Körpern noch bei Gasen; d. h. wenn eine noch so grosse Menge des löslichen Körpers mit einer bestimmten Menge des Lösungsmittels zusammengebracht wird, so nimmt letzteres niemals mehr als die „normale" Menge des ersteren auf, und zwar die letzten Antheile derselben auch schon schwer, nämlich sehr langsam. Die Uebersättigung tritt immer nur, dann aber oft sehr reichlich bei solchen Veränderungen der bestehenden Verhältnisse, zu denen in erster Linie die Temperatur gehört, auf, welche das Verhältniss zwischen den in gleichen Zeiten in die Flüssigkeit eintretenden und von ihr ausscheidenden Mengen des fremden Körpers zu Ungunsten der ersteren abändern; diese Veränderungen haben zur Folge, dass die Flüssigkeit unter den neuen Umständen nicht mehr ebensoviele Theilchen des fremden Körpers aufnehmen könnte, wie sie unter den früheren Umständen aufgenommen; aber es ist ihr auch nicht unmöglich geworden, den Ueberschuss in sich zu behalten. Die Ursache, warum die Flüssigkeit unter den neuen Verhältnissen nicht mehr die ganze früher aufgenommene Menge des fremden Körpers behalten soll, liegt nicht im Innern der Flüssigkeit selbst, sondern an den Begrenzungsflächen, wo sich die Lösung und der unveränderte Antheil des in die Lösung eingegangenen Körpers berühren.

Das Ausscheiden der im Ueberschusse aufgelösten Theile findet demgemäss auch nicht im Innern der Flüssigkeit selbst, sondern an den Berührungsstellen eingetauchter Körper Statt; die ausgeschiedenen Theile verbreiten sich nicht gleichmässig durch die ganze Flüssigkeit, sondern gruppiren sich um einzelne Mittelpunkte, seien es Krystalle, Staubtheilchen, Gasbläschen, o. dgl. und selbst dabei hat die Ausscheidung an einer Stelle nicht auch den gleichen Vorgang an allen übrigen Orten zur Folge, wie es z. B. beim Erstarren einer überkälteten Flüssigkeit der Fall ist; es bedarf vielmehr einer längeren Zeit oder einer durch Bewegen, Schütteln etc. vermittelten innigen Berührung aller Theile der Lösung mit dem „Fällungsmittel", um wirklich die Uebersättigung aufzuheben. Es ist wohl einzusehen, dass dieses Fällungsmittel, der das Ausscheiden der überschüssig gelösten Theilchen bewirkende Körper, nicht gerade die gelöste Substanz selbst zu sein braucht, dass er aber ähnliche Wirkungen ausüben, also in gewissen Beziehungen ähnliche oder übereinstimmende Molecular-Eigenschaften haben muss. Es ist also nicht zu verwundern, wenn in manchen Fällen die Reduction einer übersättigten Lösung durch einen dritten Körper von dem Materiale und der sonstigen Beschaffenheit desselben abhängig und mit demselben veränderlich ist. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 66. 136.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Trennung der Verdauungsfermente, von V. Paschutin. Vf. hat die interessante Entdeckung gemacht, dass sich die in der Darmschleimhaut der Hunde enthaltenen Fermente, welche auf Rohrzucker und Stärkemehl wirken, ebenso wie die drei im Pankreas enthaltenen Fermente, durch Filtration durch Thonzellen von einander trennen lassen. Mit dem wässrigen Auszuge der Pankreasdrüse ist die Filtration schwer zu bewerkstelligen, dagegen gelingt diese Trennung viel besser bei Anwendung von Auszügen, welche mit conc. Salzlösungen gewonnen sind. Es hat sich dabei ergeben, dass verschiedene Salze die einzelnen Fermente in verschiedener

Menge extrahiren, einige Salze extrahiren sogar nur ein Ferment, und zwar viel reichlicher als Wasser, und die anderen Fermente gar nicht oder nur sehr wenig. So wird z. B. das Ferment, welches auf Albumin wirkt, nahezu rein extrahirt durch Seignettesalz, unterschwefligsaures Natron, salpetersaures Ammon etc., das auf Amylum wirkende Ferment ebenso durch arsensaures Kali etc., das auf Fett wirkende durch antimonsaures Kali, doppeltkohlens. Natron etc. Vf. glaubt, dass die Anwendung conc. Salzlösungen die Trennung der Fermente der Darmschleimhaut gleichfalls erleichtern wird. (Ztschr. anal. Chem. 11. 464.)

Quecksilberäthylchlorid, $Hg.C_4H_5Cl$, bildet weisse, stark glänzende Krystallschuppen, die beim Pressen lebhaften Metallglanz annehmen; der Geruch ist eigenthümlich ätherisch, sehr bald widerlich werdend. In Wasser ist es wenig löslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, in heissem Alkohol löst es sich reichlich und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Erwärmt, verdampft es rasch, ohne vorher zu schmelzen und ohne Rückstand zu hinterlassen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich ziemlich schnell. Auf Platinblech rasch erhitzt, verbrennt es mit schwacher Flamme, die sich dabei entwickelnden Dämpfe riechen unangenehm und erzeugen auf der Zunge einen widerlichen metallischen Geschmack. Das Quecksilberäthylchlorid ist sehr giftig und muss wegen seiner grossen Flüchtigkeit mit äusserster Vorsicht behandelt werden. Das Präparat ist als rein zu betrachten, wenn es sich leicht und vollständig verflüchtigt, vollkommen in siedendem Alkohol löst, die alkoholische Lösung nur eine schwache Reaction auf Chlor giebt und auf Zusatz von Alkalilösung kein Quecksilberoxyd ausscheidet. Die für das Quecksilberäthylchlorid charakteristische Reaction, Eiweiss nicht zu fällen, gleichviel in welcher Lösung sich dasselbe befindet, sei es Hühnereiweiss oder im Serum des Blutes, im Harne etc., wird mit Erfolg in der Medicin benutzt, und zwar giebt man es hier an Stelle von Quecksilbersublimat und in ganz denselben Dosen wie letzteres. (Mittheil. aus der chem. Fabrik von Schering 1873; Pharm. Centralh. 14. 91.)

Quantitative Bestimmung der Citronensäure, von J. Creuse. Vf. gründet diese Bestimmung auf die Unlöslichkeit des citronensauren Baryts in Alkohol. Man löst 1—2 Grm. in 10—20 C.-C. destillirten Wassers, neutralisirt die Lösung mit Ammon, wenn sie sauer, mit Essigsäure, wenn sie alkalisch ist, fügt sodann einen geringen Ueberschuss einer neutralen Lösung von essigsaurem Baryt hinzu und endlich das doppelte Volum Alkohol von 95 p. c. Nach 12—24 stünd. Stehen sammelt man den citronensauren Baryt auf einem Filter, wäscht mit Alkohol aus und trocknet bei mässiger Wärme. Schliesslich führt man den citronensauren Baryt durch Glühen und Anfeuchten mit Schwefelsäure in schwefelsauren über und berechnet nach der Formel $3BaO,C_{12}H_5O_{11}$ für 3 Aeq. Baryt 1 Aeq. Citronensäure. (Ztschr. anal. Chem. 11. 446.)

Krystallisirte Phosphorsäure. Die chemische Constitution der neuerdings in der Schering'schen chemischen Fabrik in grösserer Menge dargestellten krystallisirten Phosphorsäure entspricht der Formel $3HO,PO_5$ oder PO_4H_3, ist also gewöhnliche oder dreibasische Phosphorsäure und nur das in der Form verschiedene Präparat, welches die Pharmacopoea Germanica in Stelle des Acidum phosphoricum glaciale in Pillenmassen zu dispensiren vorschreibt, denn die krystallisirte enthält 75,59 p. c., die auf ein Fünftel eingedampfte officinelle (14,518 p. c.) Phosphorsäure enthält ebenfalls 73,59 p. c. anhydrische Säure. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die krystallisirte der durch Eindampfen conc. Säure substituirt werden kann. Die krystallisirte Phosphorsäure ist nicht nur bequem zu dispensiren, sie bietet auch Vortheile in Betreff der Verpackung und des Transportes, und was besonders hervorzuheben ist, es lässt sich aus ihr zu jeder Zeit eine Phosphorsäure von beliebiger Concentration darstellen. 1 Thl. der Krystalle, in 4 Thln. destillirten Wassers gelöst, liefert eine Säure von 1,120 spec. Gew., welche völlig chemisch rein ist. Die krystallisirte Phosphorsäure ist mit der früher officinell gewesenen glasigen Säure (Acid. phosph. glaciale) nicht zu verwechseln, denn letztere ist ein Gemisch aus Metaphosphorsäure (HO,PO_5), Pyrophosphorsäure, ($2HO,PO_5$), und (bis zu 20 p. c.) Natronmetaphosphat, (NaO,PO_5). Die krystallisirte Phosphorsäure erweist sich rein, wenn ihre verdünnte Lösung durch Silbernitrat, Chlorbarium und Schwefelwasserstoff keine Veränderung erleidet, auch Eiweiss nicht coagulirt und sie mit Ammon neutralisirt, auf Zusatz von Silbernitrat ein rein gelbes Silberphosphat fallen lässt. (Pharm. Centralh. 14. 81.)

Technische Notizen.

Verfahren zum Verzinken von Eisen, um dasselbe gegen Rost zu schützen. Ein offenes Holzgefäss von etwa 1,4 Mtr. Durchmesser und 0,4 Mtr. Höhe wird mit reinem Wasser bis zu $^3/_4$ der Höhe gefüllt und hierein unter stetem Umrühren $^3/_4$ bis 1 p. c. englische Schwefelsäure geschüttet. In diese verdünnte Säure legt man die vom Roste oder Hammerschlage zu reinigenden Eisentheile so lange (6—24 Stunden lang), bis sich an ihnen eine reine Oberfläche zeigt oder durch Reiben mit einem Lappen und nassem Sande herstellen lässt. Nach dem Herausnehmen des Eisens

spült man dasselbe in frischem Wasser ab, reibt es metallisch rein und legt es dann in mit wenig gelöschtem Kalke angerührtes Wasser, in welchem es bis zur weiteren Behandlung bleibt. Man muss dem Beizwasser von Zeit zu Zeit etwas frische Schwefelsäure zusetzen. Nach etwa 14 tägigem Gebrauche ist dasselbe so mit Eisenvitriol geschwängert, dass es frisch angesetzt werden muss. Das benutzte Beizwasser ist zur Desinficirung der Düngergruben gut zu benutzen. Für die vom Roste befreiten Eisentheile wird zunächst eine schwache Verzinkung auf kaltem Wege nöthig. Das dazu erforderliche Zinkchlorid bereitet man, indem man einen irdenen innen und aussen verglasten Topf von etwa 8—10 Liter Inhalt zu $^3/_4$ mit gewöhnlicher Salzsäure anfüllt und in diese metallisches Zink oder Zinkblechschnitzel bringt, so lange, bis nichts mehr gelöst wird. Dem Zinkchlorid wird dann etwa $^1/_{80}$ p. c. seines Gewichtes fein gestossener Salmiak beigemischt. Zur kalten Verzinkung bedarf man eines Kastens von Zinkblech, dessen Dimensionen der Grösse der zu verzinkenden Gegenstände entsprechen müssen, für Steinklammern z. B. einen Kasten von etwa 0,28 Mtr. Breite, 0,42 Mtr. Länge und 0,14 Mtr. Tiefe. Hierein schüttet man das Zinkchlorid und legt in dieses die zu verzinkenden Eisentheile. Schon nach $1^1/_2$ bis 2 Minuten steigen kleine Bläschen auf, welche sich als feiner Schaum auf der Oberfläche sammeln, was als Zeichen dafür dient, dass der Verzinkungsprocess vor sich gegangen ist. Alsdann legt man die Eisenstücke zum Abtröpfeln auf ein Blech und fängt das herabfliessende Zinkchlorid im Kasten wieder auf. Das abgetröpfelte Eisen wird auf eine von unten erwärmte reine Blechplatte gelegt, bis es vollkommen trocken geworden ist, dann Stück für Stück mit einer Zange angefasst und in geschmolzenes Zink eingetaucht, ein Weilchen darin gelassen, bis es die Temperatur des Zinkes angenommen hat, alsdann herausgehoben und abgeklopft, damit das überflüssige Zink abfalle, womit der Verzinkungsprocess beendigt ist. Die in geschmolzenes Zink getauchten Gegenstände müssen vollkommen getrocknet sein und das Zink ist möglichst heiss zu halten, ohne aber rothglühend zu werden. Vor dem Eintauchen von Gegenständen in das geschmolzene Zink ist die Oberfläche des letzteren mit einem Blechlöffel zu reinigen. Nach längerem Betriebe findet sich in dem Schmelzgefässe am Boden das Zink körnig. Wenn sich diese weniger flüssige Masse mehrt, so ist Alles aus dem Schmelzgefässe herauszunehmen und zum Auflösen in Salzsäure zu verwenden, wogegen von Neuem Zink eingeschmolzen werden muss. (Polyt. J. **207**. 340.)

Ueber das Löthen von Eisen und Stahl, von Fr. Sieburger. Vf. giebt eine Zusammenstellung der verschiedenen Verfahrungsarten, um Eisen und Stahl zu löthen. Sollen grosse und dicke Stücke Eisen und Stahl aneinander gelöthet werden, so nimmt man als Loth Kupfer oder Messing. Die beiden Stücke werden an den Flächen, welche verbunden werden sollen, zunächst sauber gefeilt, alsdann provisorisch mit Draht zusammengebunden und auf die Fuge ein entsprechend dünner Streifen Kupfer- oder Messingblech aufgelegt, oder, wenn nöthig, gleichfalls mit etwas Bindedraht fixirt. Hierauf wird die zu löthende Stelle mit einem Breie aus sandfreiem Lehm beschlagen und zwar so, dass der Lehm ca. 1 Zoll dick aufliegt und alle Stellen wohl bedeckt. Man macht den Beschlag ungefähr so gross, dass er eine Hand breit nach beiden Seiten hin über die Löthstelle die zu verbindenden Stücke bedeckt und legt das Werkstück in die Nähe des Feuers, damit der Lehm langsam trocknet. Ist dieses geschehen, so bringt man die Löthstelle vor das Gebläse und erhitzt bis zum Weissglühen, wobei der Lehm versintert. Wenn man Eisen an Eisen löthet, so löscht man das Stück alsbald in kaltem Wasser ab. Bei Löthung von Stahl an Stahl od. Eisen an Stahl lässt man dagegen das Werkstück, nachdem es aus dem Feuer genommen ist, langsam erkalten. Schliesslich klopft man den halb verglasten Lehm ab und reinigt die Fläche in entsprechender Weise, wobei man finden wird, dass bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften eine haltbare und saubere Löthung erfolgt ist. Verwendet man Messing statt Kupfer, so hat man nicht nöthig, so stark zu erhitzen und empfiehlt sich daher das erstere mehr bei Löthung von Stahl. — Gegenstände aus Eisen und Stahl von mittlerer Grösse löthet man am Besten mit Messingschlag- oder Messingschnellloth. In beiden Fällen werden die Löthstellen sauber gefeilt und mit dem Loth und Borax bestreut und die Löthstelle alsdann im Feuer erhitzt. — Messingschlagloth bereitet man sich, indem man 8 Thle. Messing in einem Schmelztiegel schmilzt und der geschmolzenen Masse 1 Thl vorher erwärmtes Zink zusetzt und umrührt. Der Tiegel wird alsdann bedeckt einige Minuten geglüht und alsdann sein Inhalt in einen Zuber mit kaltem Wasser ausgeschüttet, das mittels eines Reiserbesens stark bewegt wird. Dadurch erhält man das Metall in kleinen Körnchen, den sogen. Granalien. — Messingschnellloth erhält man durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Messing, 1 Thl. Zink und 1 Thl. Zinn. Die Schmelzung der Körnung geschieht wie beim Schlagloth. — Kleinere Gegenstände löthet man am zweckmässigsten mit Silberschlag- oder Schnellloth. Das erstere erhält man durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Feinsilber und geschmeidigem Messing. Man bedeckt die Masse beim Schmelzen durch Aufstreuen von Borax, lässt erkalten und schmiedet den erhaltenen Metallkönig zu dünnem Bleche aus, von dem man ein entsprechendes Stückchen, nachdem es ausgeglüht ist, mit Borax auf die zu löthenden Stellen bringt und erhitzt. Silberschnellloth unterscheidet sich von dem Silberschlaglothe nur durch einen Zusatz von $^1/_{16}$ Zinn, welches den beiden Metallen bei der Schmelzung zugesetzt wird. — Ganz besonders feine u. zarte Gegenstände aus Eisen und Stahl löthet man mit Gold, und zwar kann man entweder reines Gold oder Goldschlagloth verwenden. Das letztere kann man für diese Fälle durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Gold, 2 Thln. Silber und 3 Thln. Kupfer erhalten. Die weitere Darstellung und Ver-

wendung ist gleich der des Silberschlaglothes. — Feinen Stahldraht kann man auch mit Zinn löthen, jedoch ist diese Löthung nicht besonders haltbar. Kupfer und Messing löthet man an Eisen und Stahl mit Messingschlag- oder Schnellloth, Silber mit Silberloth, Gold mit Goldschlagloth. (WIEDERHOLD's Gew.-Bl.; Pharmac. Centralh. 14. 51.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 16. **Chemisches Central-Blatt.** 16. April 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgang ist 7⅓ Thaler; durch all Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Armengaud, Theoretische Betrachtungen über die *Kälteerzeugung* durch Ausdehnung von permanenten Gasen, insbesondere von Luft. (C. r. **76**. 226.)

Rob. Moon, Ueber die *Definition der Intensität in den Theorien des Lichtes und des Schalles*. (Philos. Mag. [4] **45**. 38.)

A. C. Oudemans, Ueber den Einfluss *inactiver Lösungsmittel auf das specifische Drehungsvermögen activer Substanzen*. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 65.)

John W. Draper, Untersuchungen über die *Actinochemie*. Schluss: Ueber die *Vertheilung der chemischen Kraft im Spectrum*. Die Hauptresultate dieser umfassenden Untersuchung (C.-Bl. 1872. 673) sind folgende: 1. die Concentration von Wärme, die man bisher in dem mindest brechbaren Theile des prismatischen Spectrums beobachtet hat, rührt von einer besonderen Wirkung des Prismas her und wird in einem Beugungsspectrum nicht beobachtet. 2. Aus der lange bekannten und unzweifelhaften Thatsache, dass in einem prismatischen Spectrum eine graduelle Abnahme der Wärme von einem Maximum in Roth zu einem Minimum in Violet existirt, in Verbindung mit dem vom Vf. in dem ersten Theile dieser Untersuchungen gelieferten Nachweise, dass die Wärme der oberen Hälfte des Spectrums gleich der der unteren Wärme ist (die Eintheilung geschieht hier nach Wellenlängen und die Mitte des sichtbaren Spectrums entspricht demnach den Strahlen, deren Wellenlänge gleich 5768 Zehnmillionstel Millimeter ist, welche im Gelb nicht weit von D^2 nach Grün hin liegen) folgt, dass die wirkliche Vertheilung der Wärme durch das Spectrum gleichmässig ist. (Eigentlich ist im Spectrum nicht sowohl von einer „Vertheilung“ als vielmehr von einer Production von Wärme zu reden, da die beobachtete Wärme in den Strahlen nicht präexistirt, sondern erst das Resultat ihrer Auslöschung ist.) Da die Geschwindigkeit aller Aetherwellen gleich ist, so müssen alle bei vollständiger Auslöschung durch die aufnehmende Fläche auch gleiche Quantitäten von Wärme erzeugen, wobei es auf ihre Länge nicht ankommt, vorausgesetzt, dass die Auslöschung ohne eine gleichzeitig auftretende chemische Wirkung erfolgt. 3. Es ist unrichtig, nur der oberen Hälfte des Spectrums eine chemische Wirkung zuzuschreiben; chemische Veränderungen können durch Strahlen von jeder Brechbarkeit hervorgebracht werden. 4. Jede im Spectrum beobachtete chemische Wirkung rührt von der Absorption specifischer Strahlen her, welche durch die Eigenschaften der durch die Strahlen veränderten Substanz bedingt ist. 5. Die graphische Darstellung, welche man gewöhnlich über die Vertheilung von Wärme, Licht und chemischer Wirkung im Spectrum giebt, führt nur irre. Die Wärmecurve ist bedingt durch die Wirkung des Prismas, nicht durch besondere Eigenschaften der Wärmestrahlen; die actinische Curve stellt nicht eine besondere Eigenthümlichkeit des Spectrums, sondern nur dessen Einwirkung auf gewisse Silberverbindungen dar. (Philos. Mag. [4] **44**. 422.)

Marshall Watts, Ueber das *Spectrum der Bessemerflamme.* (Phil. Mag. [4] **45.** 81.)

N. Lockyer, *Spectralanalytische Untersuchungen* mit Bezug auf das Spectrum der Sonne. (Chem. N. **27.** 73.)

J. Em. Reynolds, Versuch einer neuen Erklärung der Wirkung des *Lichtes auf Jodsilber.* (Chem. N. **27.** 29.)

Faye, Erklärung der *Sonnenflecken.* (C. r. **76.** 301. 389.)

Secchi, Ueber die *Protuberanzen* und die *Sonnenflecken.* (C. r. **76.** 250.)

Faye, Ueber die elliptische Oscillation der *Sonnenstürme.* (C. r. **76.** 509.)

Secchi, Ueber die Natur und den Ursprung der *Sonnenflecken.* (C. r. **76.** 519.)

Fr. Guthrie, Neue *Relationen zwischen Wärme und Elektricität.* (Chem. N. **27.** 85.)

Sprengel, Apparat zur *Bestimmung des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten.* Dieser Apparat besteht aus einer U-Röhre, welche an jedem Ende in eine rechtwinkelig umgebogene Capillarröhre endigt. Die eine ist zu einer feinen Spitze ausgezogen und die andere nahe an der Biegung mit einer Marke versehen. Man füllt den Apparat mit der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Saugen an der nicht ausgezogenen Röhre, taucht ihn dann in Wasser von bestimmter Temperatur und rectificirt den Stand der Flüssigkeit, indem man die überschüssige Menge durch Fliesspapier von der ausgezogenen Röhre absaugt. Nachdem dies geschehen, entfernt man ihn aus dem Wasser, trocknet und wägt. Es gelingt hierdurch, das spec. Gew. bis auf die fünfte Decimalstelle festzustellen. (Chem. N. **27.** 179.)

3. Anorganische Chemie.

Odling, Geschichte des *Ozons.* (Chem. N. **26.** 281. 294.)

T. Wills, Ueber *festes Stickoxydul.* Wenn man durch das flüssig gemachte Gas einen raschen Luftstrom leitet oder die unter Druck gehaltene Flüssigkeit aus einer engen Röhre entweichen lässt, so erhält man eine weisse, feste, schneeartige Masse. (Chem. N. **27.** 103.)

Skey, Darstellung von *Schwefelcyankalium.* Dies gelingt durch directe Einwirkung von Schwefel auf Cyankalium. Man wendet Schwefelblumen an, welche man, um sie von anhaftenden Gasen (Luft) vollständig zu befreien, zuvor in siedendem Wasser vertheilt u. einige Zeit lang kocht. Nach vollständiger Abkühlung setzt man das Cyankalium in äquivalenter Menge zu. Am empfehlenswerthesten ist es, die feuchten Schwefelblumen in ein Säckchen zu binden und dieses in der Cyankaliumlösung aufzuhängen, worauf nach einigen Tagen die Verbindung erfolgt sein wird. Das Cyankalium muss frei von Aetzkali sein, da sonst Sulphide entstehen. (Chem. N. **27.** 179.)

Johnson, Ueber die Einwirkung von *Säuren auf Eisen und Stahl.* (Chem. N. **27.** 176.)

Troost und **Hautefeuille**, Untersuchungen über die *Auflösung von Gasen in Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen.* Die Vff. erklären das bekannte Sprudeln des in Tiegeln geschmolzenen Gusseisens, welches selbst Tage anhalten kann, durch die Reduction der Kieselsäure des Tiegels durch die Kohle des Gusseisens. Das entwickelte Gas besteht in der That hauptsächlich aus Kohlenoxyd u. das Eisen reichert sich mehr und mehr an Silicium an. Man hat den Si-Gehalt bis zu 8 p. c. erhöhen können. Bei diesen Versuchen wurde das gebildete Kohlenoxyd anhaltend weggeführt und dadurch die entgegengesetzte Reaction, Reduction des Kohlenoxydes durch Silicium verhindert. Schmilzt man aber Gusseisen oder Stahl in Porcellantiegeln oder in Tiegeln aus „Gaize" (eine sehr kieselsäurereiche Felsart, welche sich unter der Kreide in den Ardennen befindet), welche beständig in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd und Wasserstoff gehalten werden, so ist die Anreicherung an Silicium viel geringer.

	Silicium.	Kohlenstoff.
I. Primitives Gusseisen	0,21 p. c.	5,32 p. c.
Nach 48stünd. Schmelzen in Porcellan	0,87	5,20
Nach 24stünd. Schmelzen in Gaize	1,07	3,90
II. Primitiver Stahl	0,10	1,54
Nach 24stünd. Schmelzen in hessis. Tiegel	0,26	0,74
Nach 24stünd. Schmelzen in Gaize	0,80	0,70

Der grosse Siliciumgehalt gewisser Gusseisen rührt jedoch zum grössten Theile nicht von der Reduction der Kieselsäure durch die Kohle des Eisens her, da die basischen Kalkschlacken des Hohofens im Gegentheile diese Reaction theilweise verhindern; man muss denselben der Gegenwart der Alkalimetalle zuschreiben, da in der That ein Gemenge von Kaliumcarbonat, Kohle, Kieselsäure und Eisen beim Zusammenschmelzen sehr siliciumreiches Gusseisen liefert (5,16 p. c. Si u. 2,94 p. c. C). (C. r. **76.** 482; Ber. Chem. Ges. **6.** 265.)

In einer neueren Mittheilung haben die Vff. die Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff bestimmt, welche ein Cylinder von 26 Mmtr. Durchmesser und 500 Grm. wiegend, aus Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen bei 100° absorbirt. Sie haben dabei bedeutend niedrigere Zahlen als Graham erhalten, was davon herrühren mag, dass Graham mit feinem Drahte gearbeitet hat. (C. r. **76.** 562; Ber. Chem. Ges. **6.** 266.)

B. W. Gerland, Ueber *Metavanadinsäure.* (Chem. N. **27**. 92.)

4. Organische Chemie.

E. Phillips, *Constitution der Alkohole* als ein Mittel zur Identification der Radicale in organischen Verbindungen; theoretische Betrachtung. (Chem. N. **27**. 99.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, *Einwirkung von mit Kupfer belegtem Zink auf Aethyl-, Amyl- und Methyl-Jodür.* Die Darstellung des *Zinkäthyls* ist weit einfacher als die übliche Methode. Man verwendet dazu Kupferzink, welches man durch Eintauchen von Zinkblech in eine einprocentische Lösung von Kupfervitriol bis zur Entfärbung der letzteren hat liegen lassen. Durch Waschen mit Alkohol und Aether und schliessliches Erhitzen im Kohlensäurestrome wird es getrocknet. Uebergiesst man ein solches Blech mit Jodäthyl und erhitzt im Wasserbade, so entsteht unter lebhafter Gasentwickelung eine ziemliche Menge eines krystallinischen Körpers, der bei gelindem Erwärmen in Zinkäthyl und Jodzink zerfällt. Man arbeitet am besten unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke. Doch beträgt die Ausbeute nur etwa zwei Drittel der theoretisch möglichen Menge. Der Verlust rührt daher, dass der oben erwähnte, zuerst entstehende krystallinische Körper nicht geradezu in Jodzink und Zinkäthyl zerfällt, sondern unter Abscheidung von Zinkäthyl gleichzeitig brennbare Gase (allem Anscheine nach ein Gemisch von Aethylen und Aethylwasserstoff) entbindet. Dieser krystallinische Körper ist wahrscheinlich $(C_2H_5)_2ZnZnJ_2$. — Als man das Kupferzink auf eine Mischung von Jodäthyl und Wasser einwirken liess, erhielt man bei gewöhnlicher Temperatur (14°) *Aethylwasserstoff* und zwar fast die theoretische Menge (Franckland hatte durch Einwirkung von gewöhnlichem Zink auf Jodäthyl und Wasser unter Druck dasselbe Gas erhalten). Wendete man statt des Wassers Alkohol an, so entstand gleichfalls Aethylwasserstoff, allein weniger als im ersteren Falle. Auch musste man anfänglich auf etwa 20° bringen, um die Reaction einzuleiten.

Auf *Amyljodür* wirkt das Kupferzink bei 100° nicht ein, während beim Siedepunkte secundäre Producte auftreten. Bei 145° aber erhält man einen krystallinischen Körper, welcher der oben erwähnten Doppelverbindung des Jodäthyls mit Jodzink ganz ähnlich ist, u. ausserdem etwas Amylwasserstoff, Amylen und Amyl enthält. Destillirt man das Product, so erhält man 20—30 p. c. Zinkamyl gemischt mit gleichzeitig auftretenden Kohlenwasserstoffen, von denen sich jenes durch Fractioniren trennen lässt. Destillirt man die Doppelverbindung im Vacuum, so erhält man über 40 p. c. der theoretischen Menge. In Bezug auf die Einwirkung von Wasser oder Alkohol auf den Verlauf der Reaction ist die Analogie zwischen Amyl- und Aethyljodür vollkommen: Es entsteht dabei reiner Amylwasserstoff. *Methyljodür* wird von dem Kupferzink weder bei Siedehitze, noch bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen; bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol aber wird es leicht zersetzt und giebt *Methylwasserstoff*, was Vf. als eine bequeme Methode zur Darstellung dieses Gases bezeichnet. (Chem. N. **27**. 103. 180.)

D. Tommasi und **G. Quesneville**, Einwirkung von *Zink auf Chloracetyl.* Gerhardt giebt in seinem Lehrbuche an, dass man durch Einwirkung von Zink auf Chloracetyl Chlorzink und eine braune theerartige Masse erhält, welche durch Wasser in ein braunes Pech übergeht. Die Vff. gingen von der Ansicht aus, dass hier möglichen Falls ein Condensationsproduct vorliegen möchte. Um dasselbe im Zustande möglichster Reinheit zu erhalten, wurde der Ueberschuss von Chloracetyl durch Wärme verjagt, der Rückstand dann in warmem Alkohol gelöst und durch Wasser niedergeschlagen. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation erhielt man zuletzt eine gelblichbraune amorphe Substanz, welche folgende Eigenschaften zeigt. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Chlorwasserstoffsäure, rauchender Salpetersäure und Eisessig; auch in Chloroform löst sie sich und bleibt bei der Verdunstung des letzteren im Vacuum in Form rother Blättchen zurück. Auf Kupferlösung wirkt sie nicht reducirend und verbrennt auf Platinblech mit stark leuchtender Flamme. Der Körper verbindet sich mit Brom, wenigstens in einem Verhältnisse. Die Vff. nennen ihn *Acetylid* und geben ihm auf Grund der Analyse die Formel $C_{16}H_{18}O_4$. Die Reaction bei seiner Entstehung scheint folgende zu sein:

$$2\ \begin{matrix} C_2H_3O.Cl \\ C_2H_3O.Cl \end{matrix} + 2\,Zn'' = 2\,Zn''Cl_2 + 2\,H_2O + 2\ \begin{matrix} C_2H_2 \\ C_2H_2 \end{matrix}\!\!>\!O,$$

$$3\ \begin{matrix} C_2H_3O.Cl \\ C_2H_3O.Cl \end{matrix} + 3\,Zn'' = 3\,Zn''Cl_2 + 2\,C_2H_3O.HO + 2\ \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_2 \end{matrix},$$

und das Condensationsproduct entsteht dann nach:

$$2(C_2H_3O—C_2H_2—C_2H_2—C_2H_2—O) = 2\,C_8H_9O_2 = C_{16}H_{18}O_4.$$

(C. r. **76**. 496.)

J. J. van Renesse, Ueber die Zusammensetzung des *flüchtigen Oeles* aus den Früchten von *Pastinaca sativa* L. Das Oel wurde aus ungefähr 45 Kilo reifen Früchten abdestillirt. Es ist ein farbloses wasserhelles Liquidum von nicht unangenehmem Geruche, von würz-

haftem Geschmacke und völlig neutral. Mit Kaliumdisulphit geschüttelt entstand keine Spur einer krystallinischen Verbindung. Spec. Gewicht 0,8672 bei 17,5° C. Der grösste Theil desselben ging nach mehrfacher Fractionirung zwischen 244—245° über. Von da an stieg das Thermometer rasch bis 295°, während nach erneutem Fractioniren der niedrigen Portionen sich der Hauptbestandtheil beträchtlich vermehrte. Ausser diesem Hauptbestandtheile wurden nur sehr wenige Cubikcentimeter niedriger u. höher siedender Verbindungen erhalten. Spec. Gew. der Hauptmasse 0,8752 bei 0°, 0,8692 bei 15° und 0,8575 bei 30° C. Formel nach der Analyse $C_6H_{12}O$, welche, da ein vorläufiger Versuch sie als einen zur Fettsäurereihe gehörigen zusammengesetzten Aether charakterisirt hatte, hatte verdoppelt werden müssen, also $C_{12}H_{24}O_2$. Ein kleiner Theil der Flüssigkeit wurde mit conc. alkoholischer Kalilösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gemischt. Man erhielt zwei Schichten. Die obere ölige Schicht, von der unteren geschieden, mit Wasser gewaschen u. über Aetzbaryt getrocknet, erwies sich als *Octylalkohol.* Die untere, mit Schwefelsäure angesäuert, schied Oeltropfen auf der Oberfläche ab, die in hohem Maasse einen Buttersäuregeruch ausstiessen. Der Octylalkohol war völlig identisch mit dem von ZINCKE (C.-Bl. 1870. 231) beschriebenen: Farblose Flüssigkeit von durchdringendem aromatischen Geruche, welcher unter 756,2 Mmtr. Druck (auf 0° reducirt) bei 196—197° siedet (Quecksilberfaden ganz im Dampfe). Ein anderer Theil des Hauptproductes wurde auf die angegebene Weise verseift, dann die wässrige Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt, verdünnt und destillirt. Das Destillat wurde zum Theil mit Natriumcarbonat, zum Theil mit Kalkspath neutralisirt. Das Natriumsalz mit Silbernitrat zersetzt, gab schöne nadelförmige Krystalle, die sich bei der Analyse als buttersaures Silber erwiesen. Ein anderer Theil der Säure wurde in freiem Zustande rein dargestellt. Derselbe ging vollständig bei 163° über; Siedep. 164—165° bei 767,4 Mtr. Druck (auf 0° reducirt). Dass hier *normale Buttersäure* und nicht Isobuttersäure vorlag, erwies sich aus dem hohen Siedepunkte und aus dem Verhalten des Calciumsalzes bei Temperaturerhöhung. Dieses bildete sternförmig gruppirte Krystalle, deren bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Lösung bei geringer Erwärmung zu einem Krystallbreie erstarrte. — Auch die niederen und höheren Fractionen des Destillates waren zusammengesetzte Aether von Octylalkohol mit niederen und höheren Fettsäuren, von denen Buttersäure und Propionsäure nachgewiesen wurden.

Derivate des Octylalkohols. Eine geringe Menge von Octylalkohol hat Vf. in *Octylamin* verwandelt, durch Einwirkung alkoholischer Ammoniaklösung auf Octyljodid. Man erhielt dasselbe schliesslich als ein Oel, welches mit Wasserdämpfen schwierig überdestillirte; das Destillat erstarrte im Scheidetrichter zu einem Krystallbreie. Daraus wurde das Platindoppelsalz des Chlorwasserstoffsäure-Octylamins, $(C_8H_{17}NH_2HCl)_2PtCl_4$, dargestellt, neben welchem man noch eine andere Verbindung erhielt, welche sich als das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsauren Dioctylamins, $[(C_8H_{17})_2NH.HCl]_2PtCl_4$, erhielt. Die Base selbst ist, wie erwähnt, ölig und erstarrt mit Wasser zu einer weissen, festen krystallinischen Substanz. Diese Thatsache ist um so merkwürdiger, als bis jetzt keine ähnliche moleculare Verbindung bekannt ist. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 80.)

E. Grimaux, Ueber die *Erstarrungspunkte der Gemenge von Wasser und Essigsäure.* Wie bekannt wird der Erstarrungspunkt der Eisessigsäure durch Beimengung von Wasser erniedrigt; um Eisessig zu reinigen, lässt man ihn wiederholt gefrieren und entfernt den flüssig gebliebenen Theil. Umgekehrt, wenn man gewöhnlichen Essig zum Gefrieren bringt, ist der flüssig bleibende Theil reicher an Essigsäure, während der gefrorene fast reines Wasser ist. Hieraus folgt, dass durch Zusatz von Wasser zu Eisessig der Erstarrungspunkt nur bis zu einer gewissen Grenze erniedrigt werden kann, über welche hinaus neuer Wasserzusatz den Erstarrungspunkt wiederum erhöht. Vf. hat diese Grenze zu bestimmen gesucht. RÜDORFF hat schon (Pogg. Ann. **140**. 415) für eine grössere Zahl solcher Gemenge die Erstarrungspunkte bestimmt, aber da sein Augenmerk nur darauf gerichtet war, den Gehalt der käuflichen Essigsäure an Essigsäurehydrat festzustellen, so finden sich unter seinen Bestimmungen keine für Gemenge mit mehr als 19 p. c. Wasser, was noch weit von jener Grenze entfernt ist. Vf. ist bei seinen Untersuchungen folgendermassen zu Werke gegangen. Das Gemenge wurde in eine Probirröhre gebracht und ein Alkoholthermometer hineingetaucht, dessen Nullpunkt man jeden Tag prüfte; die Röhre wurde dann in eine Kältemischung getaucht. Wenn das Thermometer einige Grad unter den wahrscheinlichen Erstarrungspunkt gesunken war, schüttelte man lebhaft, um Ueberschmelzung zu verhüten, und notirte den Temperaturgrad, bis zu welchem das Thermometer in dem Augenblicke der Erstarrung wieder aufstieg. Die Säure, welche man zur Darstellung der Gemenge benutzte, erstarrte bei 14,4° und man hat angegeben, nach der Tabelle von RÜDORFF, dass sie 1,25 p. c. Wasser enthielt. Hiernach wurden die übrigen Mischungen berechnet. Ueber die erhaltenen Zahlen bemerkt Vf., dass dieselben vielmehr relativ als absolut sind. In der That liegen die Erstarrungspunkte im Allgemeinen ein wenig höher als die Schmelzpunkte. Wenn man mit reinem Wasser ebenso verfuhr, wie oben angegeben, so fand man mit einem Thermometer, dessen Nullpunkt soeben in

schmelzendem Eis rectificirt war, für den Erstarrungspunkt desselben 0,8°. Alle in der Tabelle angegebenen Bestimmungen sind daher wahrscheinlich höher als die wahren Schmelzpunkte der Gemenge. Folgendes sind die Resultate:

Wasser.	Essigsäure.	Erstarrungspunkt.
7,31	92,69	+ 5,5°, + 5,0, + 5,9, + 5,4
13,25	86,75	− 1,4, − 1,4
23,52	76,48	− 11,6, − 11,7, − 11,7
31,18	68,82	− 18,5, − 19,1, − 18,7, − 19,6
33,56	66,44	− 20,7, − 20,3
38,14	61,86	− 24,3, − 23,8
44,50	55,50	− 22,3
49,38	50,62	− 19,7, − 20,1, − 19,6
56,54	43,46	− 16,0, − 16,8
61,68	38,22	− 14,2°, − 14,8
69,23	30,77	− 10,8, − 11,1, − 11,2, − 10,2, − 10,8, − 10,8
76,23	23,77	− 8,1, − 8,1, − 8,3, − 8,5, − 8,2
79,22	20,78	− 7,3, − 7,3, − 7,1, − 7,1
81,89	18,11	− 6,2, − 6,6, − 6,0
83,79	16,21	− 5,2, − 5,7, − 5,4

Macht man die procentischen Gehalte des Gemenges an Wasser zu Abscissen und die Erstarrungspunkte zu Ordinaten eines Coordinatensystems, so findet man, dass die Curve, welche die Endpunkte der Coordinaten verbindet, aus zwei nahezu geraden Linien besteht. Der erste Theil der Curve ist absteigend bis zu ungefähr 37—38 p. c. Wasser. Der zweite Theil ist aufsteigend. Der tiefste Punkt der Curve entspricht einer Essigsäure von der Formel $C_2H_4O_2 + 2H_2O$. Ungewiss bleibt, ob der aufsteigende Theil der Curve und der absteigende zu einer Spitze vereinigt sind, oder continuirlich in einander übergehen. Dies war nicht genau festzustellen, da es schwierig ist, bei so niedrigen Temperaturen mit Sicherheit zu beobachten. Vf. gedenkt ähnliche Bestimmungen auch mit der Trichloressigsäure vorzunehmen, deren niedrigster Erstarrungspunkt wahrscheinlich bei höherer Temperatur liegt. Die Existenz eines Minimums der Temperatur des Erstarrungspunktes scheint auf eine Veränderung des Essigsäuremoleküls hinzuweisen; es muss eine Verbindung von Essigsäure und Wasser existiren, welche in die Kategorie der molecularen Verbindung gehört. Dem Gemenge $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ dürfte wohl die Formel $CH_3C(OH)_3$ zukommen. (C. r. **76**. 486).

Joh. Wislicenus, Zur *Geschichte der Akrylsäure. — Directe Ueberführung der Akrylsäure in Glycerinjodpropionsäure.* Akrylsäure wurde nach dem Verfahren von Redtenbacher und von Claus aus Akroleïn durch Erwärmen seiner wässrigen Lösung mit Silberoxyd dargestellt. Aus der filtrirten Silbersalzlösung wurde durch Schwefelwasserstoff das Metall gefällt, der Gasüberschuss in der Wärme verjagt, die saure Lösung fast genau mit Soda neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es hinterblieb akrylsaures Natrium in undeutlich krystallinischen, seideartig glänzenden Krusten, welche sich in starkem Alkohole schwer lösen und zwar beim Sieden kaum reichlicher als bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Gramm dieses Salzes genügte vollkommen zur Darstellung von *Glycerinjodpropionsäure* und zur Identificirung der letzteren. Die angegebene Menge wurde mit 6 C.-C. destillirt gesättigter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohre 3 Stunden lang auf 130° erhitzt. Der Inhalt des erkalteten Rohres gab beim Schütteln mit Aether an diesen die Glycerinjodpropionsäure ab, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als krystallinische Masse zurückblieb. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier und zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wurde sie vollkommen farblos in ihren charakteristischen Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 83—84°, der Geruch, das Verhalten zu Wasser, kurz alle Eigenschaften stimmten mit denen der aus Glycerinsäure gewonnenen Jodpropionsäure überein. — *Darstellung von Akrylsäure aus Glycerinjodpropionsäure.* Beilstein schlägt zur Darstellung der Akrylsäure aus Glycerinjodpropionsäure vor, die möglichst concentrirte Lösung der letzteren mit Bleioxyd oder Bleicarbonat zu sättigen, die filtrirte Bleisalzlösung einzudampfen und der trocknen Destillation zu unterwerfen. Man kann sich indessen die Darstellung des Bleisalzes und

das Einkochen der Lösung zweckmässiger ersparen, wenn man ein inniges Gemisch von krystallisirter Jodproprionsäure mit der berechneten Menge fein pulverisirtem Bleioxyde in eine Retorte bringt, mit etwas Bleioxyd überschichtet und direct über freiem Feuer langsam abdestillirt. Als Vorlage wendet man eine zweite Retorte ein, setzt dem noch etwas jodhaltigen Destillate wieder etwas Bleioxyd zu und destillirt von Neuem. Eventuell kann noch eine weitere Rectification über etwas Bleioxyd nöthig werden. In wenigen Stunden wird so nach dem Schema $2 C_3H_5JO_2 + PbO = 2 C_3H_4O_2 + PbJ_2 + H_2O$ eine sehr gute Ausbeute etwas Wasser enthaltender, sonst reiner Akrylsäure gewonnen. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 1.)

A. Colley, Einwirkung von *concentrirter Salpetersäure auf Acetochlorhydrose.* Die Acetochlorhydrose, $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4Cl$, bietet wegen ihrer grossen Beständigkeit zur Darstellung anderer Derivate des Traubenzuckers ein geeigneteres Mittel als dieser selbst dar. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure hat Vf. eine schöne krystallisirte Verbindung erhalten. Es ist zu diesem Zwecke nicht nöthig, die Acetochlorhydrose durch Waschen mit kohlensaurem Natron etc. zu reinigen (vgl. C.-Bl. 1870. 178). Nach dem Oeffnen der Röhren, in welchen sich die Reaction zwischen Traubenzucker und Chloracetyl vollendet hat, giesst man den Gesammtinhalt in eine Flasche und erhitzt, indem man einen Strom trockner Luft hindurchleitet. Man steigert die Temperatur allmälig bis auf 120°, bis alle Essigsäure verjagt ist. Dann kühlt man auf 0° ab u. setzt conc. Salpetersäure (15—20 Thle. auf 1 Thl. Chlorhydrose) hierzu, welche vorher ebenfalls auf 0° erhitzt war. Man sorgt dafür, dass während der ganzen Operation die Temperatur nicht über 0° steigt, wodurch sogleich rothe Dämpfe auftreten und ein mehr oder weniger beträchtlicher Verlust veranlasst werden würde. Die Lösung in der Säure wird durch Umschütteln innerhalb der Kältemischung erleichtert. Nach Vollendung derselben bedeckt man das Gefäss ganz und gar mit Eis und überlässt es 2—3 Stunden sich selbst. Dann entfernt man das Eis und schüttet das Product in Wasser, wobei man mit einem Glasstabe lebhaft umrührt. Das Wasser muss 0° haben und mit Eisstückchen versetzt werden. Hat man alle diese Vorsichtsmaassregeln angewendet, so erhält man einen Niederschlag in Form brauner Flocken, welche sich auf dem Boden des Gefässes vereinigen und sich bald in ein feines schweres Pulver verwandeln. Man reinigt den Körper durch Auflösen in Aether oder Alkohol und Krystallisiren. Die Menge des Productes ist um so grösser, und der Verlauf der Reaction um so regelmässiger, je stärker die angewendete Säure war. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, welches man in ähnlichen Fällen in der Regel anwendet, hat keine guten Resultate gegeben. Vernachlässigt man eine der erwähnten Vorsichtsmaassregeln, nimmt man namentlich zu wenig Säure, so erhält man nicht selten beim Eingiessen der Mischung in Wasser an Stelle eines Pulvers nur eine schwammige oder flockige Masse, welche an die Oberfläche steigt und zuletzt in einen klebrigen Teig übergeht. War die Salpetersäure zu schwach, so entsteht gar kein Niederschlag. Die Lösung der *Acetonitrose* in Aether oder Alkohol setzt beim Verdunsten farblose Krystalle ab, welche die Form schiefer Prismen oder grosser rhombischer Tafeln besitzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, verlangt aber von letzterem Lösungsmittel in der Kälte ziemlich grosse Mengen; sie ist geschmacklos, brennt auf Platinblech erhitzt lebhaft, detonirt aber weder durch Erhitzen noch durch Stoss; sie schmilzt unzersetzt bei 145°, hat das specifische Gewicht 1,3487 bei 18° und dreht die Polarisationsebene nach rechts $(\alpha)j = +159$. Auf 100° in offenen Gefässen mit Wasser oder mit Alkohol erhitzt, entsteht ein die Kupferlösung reducirender Körper, welcher mit Alkalien schwarz wird. Die letzteren beiden Eigenschaften zeigen, dass das Zuckermolekül durch die Salpetersäure nicht zerstört ist und dass somit ein wahres Derivat des Traubenzuckers vorliegt. Qualitative Versuche haben gezeigt, dass der Körper Stickstoff, aber kein Chlor enthält, und hiernach scheint die Ansicht gerechtfertigt zu sein, dass die fragliche Verbindung nichts Anderes als Acetochlorhydrose ist, in welcher das Chlor durch NO_3 ersetzt ist. Die Formel würde dann $C_6H_7O(C_2H_3O_2)NO_3$ sein. Diese Formel wurde auch durch die Analyse bestätigt. Der Körper ist demnach *Tetracetomononitrose.* Durch Einwirkung von Eisen in essigsaurer Lösung, d. h. durch nascirenden Wasserstoff wurde die Formel bestätigt. Es entsteht Ammoniak, und daraus folgt, dass der Körper ein Salpetersäureäther und kein Nitroproduct ist. (C. r. **76**. 436).

E. Phillips, Ueber die *Constitution der Citronensäure.* Theoretische Betrachtung. (Chem. N. **27**. 109.)

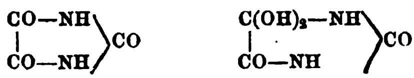
Philipps, Ueber *Oxyamin-* und *Phosphinbasen.* (Chem. N. **26**. 256.)

Ch. Violette, Die Verbindung des *Zuckers mit Chlorkalium.* Der Zucker bildet mit Chlorkalium eine Verbindung, welche Vf. in gut ausgebildeten, ziemlich grossen Krystallen dargestellt hat, so dass er dieselben krystallinisch messen konnte. Die Krystalle gehören dem monoklinischen Systeme an und zeigen die charakteristischen Winkel der Zuckerkrystalle. Die Verbindung ist also isomorph mit dem Zucker. Vf. stellt für dieselbe die Formel $C_{12}H_{20}KClO_{11}$ auf. Die Verbindung ist nicht zerfliesslich und verhält sich beim Erwärmen vom Zucker verschieden. (C. r. **76**. 485.)

Maumené betrachtet diese Verbindung des Zuckers mit Chlorkalium nicht als ein Substitutions-, sondern als ein Additionsproduct; sie krystallisirt rhombisch und nicht monoklinisch und enthält übrigens 2 Mol. Krystallwasser: $C_{12}H_{22}O_{11}KCl + 2H_2O$. (Bull. Soc. Chim. [N. S.] **19**. 289.)

W. Lossen und **P. Schifferdecker**, Ueber das *Isuretin*, eine dem Harnstoffe isomere Base. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 295; C.-Bl. 1872. 355.)

B. Tollens und **Rich. Wagner**, Ueber ein *Parabansäurehydrat*. Ein solches bildet sich, wenn man, nach der bekannten Vorschrift zur Darstellung der Parabansäure aus Harnsäure arbeitend, nicht zu verdünnte Salpetersäure gelinde auf Harnsäure einwirken lässt, im Wasserbade nicht zu stark eindampft, während bei einer heftig verlaufenden Reaction und längerem Eindampfen wasserfreie Parabansäure entsteht. Wenn man in 3 Thle. in einem abgekühlten Becherglase befindlicher Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht 1 Thl. Harnsäure so allmälig einträgt, dass die Temperatur nicht auf 50° steigt, so enthält die Flüssigkeit bald zahlreiche mikroskopische Hydratkryställchen suspendirt. Beim Erwärmen auf 70° oder bei gelindem Abdampfen im Wasserbade lösen sie sich und bilden beim Erkalten grössere Individuen, die sich durch Abgiessen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Wasser leicht reinigen lassen. Steigt die Temperatur höher, wie es z. B. bei der durch Uebergiessen von 20 Grm. Harnsäure mit 60 Grm. Salpetersäure eintretenden heftigen Reaction nicht zu vermeiden ist, so enthält man stets Gemenge von Hydrat und Anhydrid; dampft man diese Gemenge 1—2 Stunden im Wasserbade ab, so vermindern sich bei mikroskopischer Untersuchung eines herausgenommenen Tropfens die grossen Hydratkrystalle, und zuletzt sieht man in einer solchen Probe nur Anhydridblättchen entstehen. Dieser Punkt ist jedenfalls erreicht, wenn die am Rande der Schale befindlichen rothen Partien beim Einrühren in den mittleren Theil der Schale nicht mehr augenblicklich entfärbt werden; doch ist bei so langem Erhitzen schon ein Theil zersetzt und die Ausbeute geschmälert. Man bringt die abgedampfte und erkaltete Masse auf einen porösen Stein und erhält nach dem Abtrocknen durch Krystallisiren aus Wasser prächtige flache Nadeln. Die Formel des Hydrates ist $C_3H_2N_2O_3 + H_2O$. Es löst sich leichter in Wasser als das Anhydrid; denn während von letzterem 1 Thl. sich in 21,2 Thln. Wasser von 8° löste (3,5386 Grm. der Lösung hinterliessen 0,1594 Grm. Substanz beim Eintrocknen), brauchte das Hydrat nur 7,4 Thle. Wasser von derselben Temperatur, indem 2,8354 Grm. der bei 8° gesättigten Lösung 0,3374 Grm. Rückstand hinterliessen. Diese Leichtlöslichkeit des Hydrates unterscheidet es aufs Bestimmteste von der isomeren *Oxalursäure*. Seltsam ist es, dass das Hydrat, einmal entwässert, nicht wieder mit Krystallwasser, sondern wasserfrei aus seiner Lösung anschiesst. Man kann es deshalb nicht als einfaches Hydrat betrachten, sondern vielleicht eine Gruppe $C(OH)_2$ in derselben annehmen, welche sich beim Erhitzen auf 150—160° in $CO + H_2O$ zersetzt. Hiernach könnte man folgende Formeln annehmen:



Parabansäureanhydrid Parabansäurehydrat.

Die Vff. bemerken schliesslich, dass sie über die Entstehung dieses Hydrates bereits auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig berichtet hatten, ohne mit den Versuchen von Ponomareff (C.-Bl. 1872. 644) bekannt zu sein, dem es gelungen ist auf synthetischem Wege ebenfalls ein Hydrat der Parabansäure darzustellen. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 321).

Lefranc, Ueber die *Atractylsäure*. Neue Untersuchungen über die Constitution dieses in der Wurzel von Atractylis gummifera enthaltenen Körpers (C.-Bl. 1869. 478) haben Folgendes ergeben: 1. Mit Basen (Kalk, Baryt oder Kali) verhält sich die Säure wie der Sulphodivaleriansäureäther einer alkoholähnlichen Substanz, welche Vf. Atractylin nennt. 2. Mit schmelzendem Kalihydrat zersetzt sie sich unter Wasserstoffentwicklung und Entstehung einer festen harzähnlichen Substanz von der Natur eines Phenols, welche als Kalisalz mit schwefelsaurem Kali gemengt erhalten wird. Die Verseifung der Atractylsäure (oder Sulphoatractyldivaleriansäure) mit Basen verläuft in zwei Phasen, ähnlich wie die des Zweifach-Orsellinsäureerythritäthers (Erythrins). Zuerst wird nur Valeriansäure abgeschieden, aber die so modificirte Säure behält ihren Typus und die Sulphoatractylsäure oder β-Atractylsäure, welche durch diese unvollständige Verseifung entsteht, bildet, wie die ursprüngliche Säure, zwei Reihen von Salzen: Neutrale mit 3 Aequivalenten und saure mit 2 Aequivalenten Metall:

$$C_{60}H_{51}K_3S_4O_{36} + 2(KO,HO) = 2(C_{10}H_9O_3,KO + C_{40}H_{35}K_3S_4O_{32}$$

Neutrales Kalium-Atractylat. Kalium-β-Atractylat.

Die β-Atractylate geben Reactionen, bei denen die Valeriansäure nicht mehr auftritt. Bei vollständiger Verseifung wird dann die β-Säure in Schwefelsäure und Atractylin

gespalten. Das Atractylin ist eine gummiartige, geruchlose, eigenthümlich und stark süss schmeckende Substanz, sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlösliche in Aether; es reagirt schwach sauer und bildet mit alkalischen und erdigen Basen in Wasser löslich, aber bei Siedetemperatur unbeständige Verbindungen, durch conc. Schwefelsäure wird es zu einer goldgelben Flüssigkeit gelöst, welche Farbe bei geringer Erwärmung in Purpurroth und zuletzt in Blauviolet übergeht. Diese Reaction ist für die Atractylate und die β-Atractylate charakteristisch. Durch kalte Salpetersäure wird das Atractylin anscheinend ohne Veränderung aufgelöst, aber beim Erwärmen zerstört; es spaltet sich beim Kochen mit sehr stark verdünnten Säuren unter Wasserabgabe und verhält sich ähnlich wie das Salicin unter gleichen Umständen. Mit verdünnter Kalilauge wird eine krystallisirbare Substanz, *Atractyligenin*, abgespalten und daneben tritt ein zuckerartiger Körper auf:

$$\underset{\text{Atractylsäure}}{C_{60}H_{54}S_4O_{38}} = 2S_2H_2O_8 + \underset{\text{Valeriansäure}}{2C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Atractylin.}}{C_{40}H_{30}O_{12}}$$

(C. r. **76**. 438).

Ueber specifische Wärme, Mischungswärme etc. von Gemischen aus Methylalkohol und Wasser, sowie über gewisse Beziehungen zwischen der spec. Wärme einer Mischung oder Lösung und der bei deren Bildung entwickelten oder absorbirten Wärmemenge,

von

A. Dupré.

Der benutzte reine Methylalkohol wurde bereitet nach einer von E. Th. Chapmann beschriebenen Methode, welche eine Modification der von Sir Robert Kane beschriebenen Chlorcalcium-Methode ist. Der so bereitete reine Holzgeist hatte bei 10°C. ein spec. Gewicht von 0,81571, kochte bei 58°,6 C. unter einem Drucke von 757,4 Mmtr., hatte zwischen den Temperaturen von 60 und 18°,6 eine spec. Wärme von 0,58325 und war mit Wasser in jedem Verhältnisse vollkommen mischbar. Bei der Oxydation mittels doppeltchromsauren Kalis und Schwefelsäure wurden, ausser einer höchst geringen Spur Ameisensäure, nur Kohlensäure und Wasser gebildet.

Ueber Art und Weise der Bestimmung der verschiedenen Eigenschaften siehe die Abhandlung: Ueber specifische Wärme, Mischungswärme und Ausdehnung von Gemischen von Alkohol u. Wasser von A. Dupré u. F. J. M. Page, Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **5**. 221. — Hier ist nur noch zu bemerken, dass zur Bestimmung der spec. Wärme ausschliesslich die zweite der in obiger Abhandlung beschriebenen Methoden angewandt wurde, da die erste dort hauptsächlich benutzte wegen der sehr grossen Flüchtigkeit des Holzgeistes nicht zu gebrauchen war. Bei der Bestimmung der Zusammendrückbarkeit wurde der nöthige Druck durch Kohlensäure hervorgebracht und zwar dadurch, dass eine mit flüssiger Kohlensäure gefüllte eiserne Flasche, statt der früher benutzten Dampfpumpe, mit dem Apparate in Verbindung gebracht war. Auf diese Weise konnte man durch Oeffnen des Schraubenventiles den gewünschten Druck mit grosser Leichtigkeit rasch und sicher herstellen. Die Absorption der Kohlensäure im Druckapparate war durch eine Schicht Oel vollständig verhindert. schliesslich wurde auch die Mischungswärme nach einer von der früher angewandten verschiedenen Methode bestimmt. Die abgewogenen Mengen beider Flüssigkeiten wurden in einem ringförmigen Messinggefässe gemengt, welches in ein Calorimeter eingetaucht war, und aus der im Calorimeter beobachteten Temperaturerhöhung die Anzahl der erzeugten Wärmeeinheiten berechnet.

1. Specifische Wärme.				2. Mischungswärme.
Gewichtsproc. Holzgeist	Gefundene spec. Wärme	Berechnete spec. Wärme	Differenz	Anfangstemperatur des Calorimeters 16—20° Wärmeeinheiten durch 5 Grm. der Mischung erzeugt
10	98,582	95,832	+2,750	20,930
20	95,914	91,665	4,249	37,276
30	92,658	87,497	5,161	44,744
40	89,219	83,330	5,889	45,384
50	84,645	79,162	5,483	44,429
60	80,177	74,995	5,182	41,439
70	75,500	70,827	4,673	34,456
80	69,999	66,660	3,339	22,448
90	64,282	62,492	1,790	13,164
100	58,325			

3. Siedepunkte. Barometerstand 757,4 Mmtr.				4. Capillarattraction. Temperatur der Flüssigkeiten 18,5° C.			
Gewichtsprocente Holzgeist	Siedep. beobachtet	Siedep. berechnet	Differenz	Steighöhe beob. für Wasser = 100	Länge einer Wassersäule von gleichem Gewichte	Steighöhe berechnet	Differenz
0	99°,93	—	—	100,000	100,000	—	—
10	82 ,57	95°,80	—13,23	68,820	67,818	93,334	—25,416
20	75 ,26	91 ,76	16,56	58,830	57,264	86,667	29,403
30	70 ,68	87 ,53	16,85	52,463	50,381	80,001	29,620
40	68 ,31	83 ,40	15,09	48,947	46,252	73,335	27,083
50	67 ,08	79 ,26	11,18	46,538	43,136	66,668	23,532
60	65 ,75	75 ,13	9,38	46,467	42,170	60,002	17,832
70	64 ,65	71 ,00	6,35	45,176	40,034	53,336	13,302
80	63 ,13	66 ,87	3,74	43,997	37,955	46,669	8,714
90	60 ,96	62 ,73	1,77	42,612	35,671	40,003	4,332
100	58 ,60			40,970	33,337		

5. Specifisches Gewicht.					6. Ausdehnung.			
Gewichtsprocente Holzgeist	Spec. Gew. bei 10° C. gefunden	Spec. Gew. bei 20° C. gefunden	Spec. Gew. bei 10° C. berechnet	Differenz	Volumen bei 10° C.	Volumen bei 20° C. gefunden	Volumen bei 20° C. berechnet	Differenz
0	99973	99819	—	—	100	100,154	—	—
10	98632	98384	97762	+ 870	100	100,252	100,293	—0,041
20	97478	97080	95622	1856	100	100,410	100,429	—0,019
30	96222	95675	93573	2649	100	100,571	100,562	+0,009
40	94729	94054	91611	3118	100	100,718	100,689	+0,029
50	92991	92205	89727	3264	100	100,853	100,809	+0,044
60	91048	90207	87923	3125	100	100,932	100,922	+0,010
70	88933	88035	86188	2745	100	101,019	101,028	—0,009
80	86598	85655	84520	2078	100	101,101	101,124	—0,023
90	84054	83079	82916	1138	100	101,173	101,212	—0,039
100	81371	80334			100	101,290		

7. Zusammendrückbarkeit.				
Gewichtsproc. Holzgeist	Temperatur	Zusammendrückbarkeit für den Druck von 1 Atmosph.		Differenz
		gefunden	berechnet	
0	16,8	0,00004741	—	—
10	16,5	,00004368	0,00005497	—0,00001129
20	16,0	,00004365	,00006303	,00001938
30	15,4	,00004289	,00007052	,00002763
40	17,4	,00004781	,00007758	,00002977
50	16,5	,00004916	,00008420	,00003504
60	16,4	,00005541	,00009029	,00003488
70	15,7	,00006167	,00009586	,00003419
80	16,3	,00007416	,00010083	,00002667
90	15,2	,00009103	,00010511	,00001408
100	15,0	,00010879		

Alle bei der früheren Untersuchung von Mischungen von Aethylalkohol und Wasser bemerkten Gesetzmässigkeiten, in dem Zusammenhang verschiedener Eigenschaften, finden ihre Parallele in obigen Mischungen von Methylalkohol und Wasser.

Gewisse Gruppen von Eigenschaften zeigen die grösste Abweichung zwischen Experiment und Rechnung bei gleicher Alkoholstärke: bei manchen Eigenschaften sind die gefundenen Werthe immer kleiner, bei anderen immer grösser als die berechneten. Bei beiden Mischungen zeigt die Ausdehnung dieselbe Eigenthümlichkeit, nämlich dass bei ihr die gefundenen Werthe für manche Stärken über, für andere aber unter dem berechneten Mittel liegen. In dieser, wie in der früheren Untersuchung erzeugen Mischungen, welche gleiche Abweichungen zwischen berechnenter und gefundener specifischer Wärme ergeben, auch die gleiche Anzahl Wärmeeinheiten bei ihrer Mengung. Wenn man in diesem Falle die bei der Bildung von 5 Grm. irgend einer Mischung erzeugten Wärmeeinheiten durch 7, 9 dividirt, und das Product zu der theoretischen specifischen Wärme dieser Mischung addirt, so erhält man die wahre specifische Wärme. Ein ähnlicher Zusammenhang findet Statt zwischen Capillarität und Siedepunkt. Wenn man die Differenzen zwischen gefundener und berechneter Capillarattraction durch 1,9 dividirt, so erhält man die Abweichung der Siedepunkte.

Der Zusammenhang zwischen specifischer Wärme und Mischungswärme ist aber ein noch näherer und kann durch folgende Sätze ausgedrückt werden, wie solches zuerst von Kirchhoff (Pogg. Annal. Bd. **103.** 177.) ausgesprochen.

1. Der Unterschied zwischen der Anzahl von Wärmeeinheiten, welche beim Mischen gegebener Gewichte zweier Substanzen, bei den Temperaturen t und t', entwickelt werden, ist gleich dem Unterschiede zwischen der Anzahl Wärmeeinheiten, welche nöthig sind, um die Mischung einerseits, und die beiden Bestandtheile andererseits, von der niederen auf die höhere Temperatur zu erheben; vorausgesetzt, dass nach hergestellter Gleichheit der Temperatur in beiden Fällen dieselbe Verbindung gegenwärtig ist. Wenn u u. u' die Wärmeeinheiten bezeichnen, welche beim Mischen von x und y bei den Temperaturen t und t' entwickelt werden, wenn ferner S, S' und S'' die specifische Wärme der Mischung z und der beiden Bestandtheile x und y bezeichnen, so ist

$$U \backsim U' = z \,.\, S\,(t - t') \backsim [x\, S'\,(t - t') + y\, S''\,(t - t')]$$

2. Wird die grössere Anzahl Wärmeeinheiten bei der höheren Temperatur entwickelt, so ist die specifische Wärme der entstehenden Mischung kleiner als die berechnete mittlere, während die specifische Wärme der Mischung grösser als die

berechnete ist, wenn die grössere Anzahl Wärmeeinheiten bei der niederen Temperatur entwickelt wird.

3. Die Absorption einer keineren Anzahl Wärmeeinheiten entspricht natürlich der Entwickelung einer grösseren Anzahl, und die Absorption einer grösseren Anzahl der Entwickelung einer kleineren.

Der Vf. giebt nun eine Anzahl Tabellen, theils auf eigene theils auf fremde Versuche gestützt, aus welchen hervorgeht, dass folgende Mischungen und Lösungen, nämlich: Aethylalkohol und Wasser, Methylalkohol und Wasser, Blausäure und Wasser, Aethylalkohol und Schwefelkohlenstoff, Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Salpeter und Kalihydrat in Wasser, in Uebereinstimmung mit Satz 2 stehen und alle, mit alleiniger Ausnahme der Mischungen von Aethylalkohol und Schwefelkohlenstoff, auch innerhalb enger Grenzen dem Satze 1 entsprechen. Vollkommene Uebereinstimmung mit Satz 1 lässt sich nur erwarten, wenn man die mittlere specifische Wärme der Mischung sowohl, als die der beiden Bestandtheile zwischen den beiden Temperaturen kannte, bei welcher auch die bei der Mischung erzeugten Wärmeeinheiten bestimmt wurden, und dies ist bis jetzt nur für Mischungen von Aethylalkohol und Wasser geschehen. Gücklicher Weise eignete sich nun gerade diese Mischung ganz vorzüglich zur Erkennung einer solchen Gesetzmässigkeit, da bei ihr die Unterschiede zwischen Experiment und Rechnung am grössten werden und folglich der Einfluss unvermeidlicher Versuchsfehler am kleinsten ist.

Der Vf. hebt nun zunächst hervor, dass dieser Zusammenhang sich scheinbar einfach erklären lässt durch die Annahme, dass Veränderungen der Temperatur von Veränderungen der chemischen Constitution der Lösungen oder Mischungen begleitet sind: wie dies auch schon von Pfaundler und Marignac geschehen. In manchen Fällen könnte Temperaturerhöhung, Zersetzung oder Dissociation, Temperaturerniedrigung, dagegen Wiedervereinigung bewirken, und hierdurch würde die scheinbare specifische Wärme der Mischung etc. erhöht. In anderen Fällen könnte das Umgekehrte Statt finden, wodurch die specifische Wärme erniedrigt würde. Diese Annahme scheint aber nicht im Einklange zu stehen mit einigen der Erscheinungen, welche bei Mischungen von Aethyl sowohl als Methylalkohol und Wasser beobachtet sind. Unter anderen nicht mit den beobachteten Ausdehnungen dieser Mischungen. Die beobachtete Ausdehnung ist nämlich, wie schon bemerkt, bei manchen Mischungen kleiner als die berechnete, also scheinbar eine durch die Erwärmung bewirkte innigere Vereinigung der Bestandtheile anzeigend; bei anderen Mischungen dagegen ist die beobachtete Ausdehnung grösser als die berechnete, deutet also auf Dissociation. Die specifische Wärme dieser Mischungen zeigt aber keine dem entsprechende Veränderung.

Schliesslich hebt der Vf. noch hervor, dass sich mit Hülfe des Satzes 1 die specifische Wärme eines Bestandtheiles einer Mischung etc. berechnen lässt, wenn man die specifische Wärme des anderen Bestandtheiles, und die specifische Wärme der Mischung etc. zwischen den beiden Temperaturen kennt, für welche auch die beim Mischen entwickelte, oder absorbirte Anzahl Wärmeeinheiten beobachtet sind. Es sei S'' die gesuchte specifische Wärme, so hat man, wenn beim Mischen Wärme entwickelt wird

$$S'' = \frac{S\,x\,(t-t') - U + U' - S'\,y\,(t-t')}{a\,(t-t')}$$

worin t' die niedere Temperatur S und S' bekannt und überhaupt die Buchstaben dieselbe Bedeutung als in Satz 1 haben. Wird bei dem Mischen Wärme absorbirt, so müssen U und U' mit dem entgegengesetzten Zeichen in die Formel eingeführt werden. Es wird auf diese Weise unter Anderem möglich werden, die specifische Wärme von Körpern in Zuständen zu bestimmen, in welchen sie nicht direct dem

Experimente zugänglich sind. Kann man z. B. für zwei Temperaturen die Wärmemenge bestimmen, welche bei der Vereinigung zweier Körper, deren einer sich im status nascens befindet, entwickelt wird, so lässt sich mit Hülfe obiger Formel die specifische Wärme des Körpers im status nascens berechnen. (Pogg. Ann. 148. 236).

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bestimmung des Harnstoffes und der Chloralkalien in jodkaliumhaltigem Harne, von E. Salkowski. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Jodkalium in den Urin übergeht, ist die Beantwortung der Frage: Ist die Liebig'sche Harnstoff-Bestimmung auch bei jodkaliumhaltigem Urine anwendbar? von nicht geringer Bedeutung. Der Vf. hat darüber ausführliche Untersuchungen angestellt, deren Resultate wir im Folgenden mittheilen. Versetzt man eine Harnstoff-Lösung mit Jodkalium, selbst in geringer Quantität, z. B. 10 C.-C. einer zweiprocentigen Harnstoff-Lösung mit 1—2 C.-C. einer zweiprocentigen Jodkaliumlösung, und versucht nun den Harnstoff darin durch Titriren zu bestimmen, so bildet sich beim Einfliessen der Quecksilberlösung zuerst ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid, der beim weiteren Zufliessen der Quecksilberlösung seine Farbe rasch nach Weiss hin ändert und nach Verbrauch einiger C.-C. derselben rein weiss erscheint, d. h. nur noch aus salpetersaurem Quecksilberoxyd-Harnstoffe besteht. Der Zeitpunkt, in dem dies geschieht, hängt natürlich vom Jodkaliumgehalte ab und es scheint hier eine directe Proportionalität zu bestehen. Trägt man in diesem Zeitpunkte einen Tropfen des Gemisches in eine Lösung von kohlensaurem Natron ein, so sieht man eine gelbe Färbung auftreten, welche von der „Endreaction" nicht mit Sicherheit zu unterscheiden ist, so dass dadurch die Titrirung überhaupt unausführbar wird, eben weil die Endreaction erreicht zu sein scheint in einem Zeitpunkte, wo noch lange nicht aller Harnstoff ausgefällt ist. Im weiteren Verlaufe der Titrirung wird die beim Eintragen eines Tropfens in kohlensaures Natron auftretende Färbung allerdings wieder mehr weiss, immerhin bleibt die Ausführung unsicher. Die Erklärung für diese Erscheinungen ist einfach. Setzt man zu einer Harnstofflösung von der angegebenen Concentration eine zur vollständigen Fällung ungenügende Menge von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so löst sich bekanntlich ein beträchtlicher Theil der salpetersauren Quecksilberoxyd-Harnstoff-Verbindung in der unter diesen Verhältnissen frei werdenden Salpetersäure auf u. das Filtrat giebt bei Neutralisation mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag, der Harnstoff und Quecksilber enthält. Dieses Filtrat vermag nun mit Leichtigkeit frisch gefälltes Quecksilberjodid zu lösen und diese Lösung giebt, in kohlensaures Natron eingetragen, einen durch Beimischung von Oxyd gelb gefärbten Niederschlag (Jod ist in demselben nicht nachzuweisen). Das sind nun auch die Verhältnisse unseres Falles; das Anfangs entstehende Quecksilberoxyd löst sich in der durch die freie Säure vermittelten Lösung von salpetersaurem Harnstoff-Quecksilberoxyd auf, und diese Lösung giebt mit kohlensaurem Natron einen durch Beimischung von Oxyd gelb gefärbten Niederschlag, und die gelbe Färbung ist am stärksten, je weniger man bei der Titrirung den Punkt überschritten hat, wo das Quecksilberjodid sich eben vollständig gelöst hat, wo eben der rothe Niederschlag einem weissen Platz gemacht, weil sich dann um so weniger von der Harnstoff-Quecksilber-Verbindung neben dem Oxyde ausscheidet. Ganz anders werden nun aber die Erscheinungen, wenn man einen neuen Factor in das Gemisch einführt, nämlich, das im Harne ja stets oder fast stets vorhandene Chlornatrium. Nimmt man wieder 10 C.-C. zweiprocentiger Harnstofflösung und 1 oder 2 C.-C. zweiprocentiger Jodkaliumlösung, lässt die Quecksilber-Lösung einfliessen, bis der Anfangs entstehende rothe Niederschlag einem weissen Platz gemacht hat und trägt in diesem Zeitpunkte einen Tropfen des Gemisches in die Lösung von kohlensaurem Natron ein, so sieht man, wie gesagt, eine gelbe Färbung auftreten. Setzt man jetzt zu dem Gemische einige Tropfen conc. Kochsalzlösung, rührt gut um und trägt wieder einen Tropfen in das kohlensaure Natron ein, so ist der jetzt entstehende Niederschlag nicht mehr gelb, sondern rein weiss und bleibt es auch beim weiteren Zusatze der Quecksilberlösung, bis die wirkliche Endreaction erreicht ist. Ganz dasselbe geschieht bei Zusatz einiger Tropfen Sublimatlösung statt des Kochsalzes, und selbstverständlich ist der Erfolg auch derselbe, wenn man der Harnstofflösung von vornherein Kochsalz zusetzt. Eine Erklärung im strengsten Wortsinne hierfür zu geben, erklärt sich Vf. ausser Stande; er macht jedoch auf einen leicht anzustellenden Versuch aufmerksam, welcher mit der beschriebenen Erscheinung in Einklang steht. — Schon oben wurde bemerkt, dass die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man eine Harnstofflösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge von salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt und filtrirt — dass diese Flüssigkeit Quecksilberjodid auflösst und dass ein Tropfen derselben mit kohlensaurem Natron eine gelbe Färbung giebt. Setzt man zu derselben vor oder nach der Auflösung des Jodquecksilbers Kochsalz oder Sublimatlösung, oder verwendet man zu dem Versuche eine kochsalzhaltige Harnstoff-Lösung, so tritt dieser Erfolg nicht mehr ein, man erhält vielmehr stets einen weissen Niederschlag. Ebenso giebt eine Harnstofflösung, vermischt mit einer Lösung von Jodquecksilber, ein Sublimat (in mässiger

Menge), mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag. Trotz der anfänglichen Bildung von Quecksilberjodid lässt sich also eine jodkalium- und kochsalzhaltige Harnstofflösung mit Sicherheit titriren. Eine andere Frage ist nun aber, ob auch die Endreaction im richtigen Zeitpunkte eintritt, ob sie durch den Jodkaliumzusatz weder hinein- noch hinausgeschoben wird. Dass das letztere nicht der Fall ist, zeigt ein einfacher Versuch. Titrirt man eine kochsalzhaltige Harnstofflösung bis zu Ende und setzt Jodkalium hinzu, so findet man die Endreaction noch ebenso deutlich, ja vielleicht etwas stärker. Was den ersten Punkt betrifft, so führt Vf. einige Zahlen an, welche im Allgemeinen mit den vor dem Jodkaliumzusatze erhaltenen übereinstimmen. Ganz allgemein zeigt sich aber, dass die Endreaction um einige Zehntel, ja bis 1 C.-C. der Quecksilberlösung zu früh eintritt; ausserdem ist die Erkennung der Endreaction auch entschieden etwas schwieriger. Was die Ausführbarkeit der Titrirung bei grösserem Jodkaliumgehalte betrifft, so scheint sie bei einem wesentlich höheren Gehalte als 3 Jodkalium auf 10 Harnstoff nicht mehr möglich zu sein, da sich dann das Quecksilberjodid nicht mehr vollständig löst. Ueber die Grösse des nothwendigen Kochsalzzusatzes hat Vf. keine besonderen Versuche gemacht. Ist der Kochsalzgehalt ebenso gross wie der Jodkaliumgehalt, so findet die Titrirung keine Schwierigkeit, er scheint jedoch nach einigen hierüber gemachten Beobachtungen ohne Schaden bis auf die Hälfte, ja vielleicht noch tiefer sinken zu können. Ganz ähnlich wie die kochsalzhaltige Harnstofflösung verhält sich nun auch die Harnbarytmischung, die Vf. in diesem Falle ohne Ansäuern gewonnen hat. Auch hier entstand Anfangs ein quecksilberjodidhaltiger Niederschlag, der mehr und mehr weiss wurde. Das Quecksilberjodid hat jedoch beim Harn constant keine rothe, sondern eine citronengelbe Farbe. Abfiltrirt und getrocknet giebt der Niederschlag beim Erhitzen in einer Glasröhre ein gelbes krystallinisches Sublimat, das beim Kratzen mit der Nadel roth wurde; auch von selbst beim Aufbewahren erleidet der trockne Niederschlag stellenweise diese Umänderung. Die zweite Abweichung in dem Verhalten des Urines gegen die kochsalzhaltige Harnstofflösung liegt darin, dass der schützende Einfluss des Kochsalzes, wenn man so sagen darf, sich nicht ganz in demselben Maasse geltend macht. — Was den Eintritt der Endreaction betrifft, so erfolgt er auch hier constant oder fast constant etwas zu früh. — Im Ganzen wird also die Titrirung bei Gegenwart von Jodkalium etwas schwieriger und man wird sich auf Fehler von $^1/_{10}$ p. c. wegen des zu frühen Eintrittes der Endreaction gefasst machen müssen. Als falsch kann man die dabei erhaltenen Resultate jedenfalls nicht bezeichnen, für genaue Bestimmungen wird es sich jedoch jedenfalls empfehlen, den Harn vorher in der von Hoppe und Neubauer angegebenen Weise mit Silberlösung zu fällen. Das Jodkalium setzt sich mit dem chromsauren Silber ebenso gut um, wie das Chlornatrium, und die Methode giebt, wenn man schnell operirt, durchaus gute Resultate Ebenso wird natürlich auch die Chlorbestimmung in einem solchen Urine etwas fehlerhaft. Man vermeidet diesen Eehler am einfachsten wohl in der Art, dass man 10 C.-C. des Urines wie gewöhnlich mit Salpeter eindampft und verbrennt, in Wasser löst, mit Schwefelsäure ansäuert, das Jod durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Sollte die beim Schmelzen gebildete salpetrige Säure nicht hinreichen, um alles Jod in Freiheit zu setzen, so setzt man noch etwas rothe Salpetersäure oder salpetrigsaures Kali hinzu. Die wässrige Lösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, eingedampft und endlich mit Silberlösung titrirt. Die Methode ist leicht mit etwas Verlust verbunden und die Resultate fallen daher etwas zu niedrig aus, sind jedoch wohl noch brauchbar.

10 C.-C. z. B. erforderten 7,55 C.-C. und 7,65 C.-C. Silberlösung,
10 C.-C. und 2 C.-C. Jodkalium 7,45 C.-C.,
10 C.-C. und 3 C.-C. „ 7,15 C.-C.

Unter Umständen, d. h. wo es nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, der Gehalt an Chloralkalien etwa der normale ist und der an Jodkalium nur gering (was sich aus der Grösse des eingeführten Jodkaliums ergiebt), könnte man für praktische Zwecke vielleicht den Jodkaliumgehalt mit Rücksicht auf das hohe Aequivalent des Jodes gegenüber dem des Chlors (127 und 35,5) vernachlässigen. (Ztschr. anal. Chem. 11. 470.)

Galvanische Eisenreduction unter Einwirkung eines kräftigen elektromagnetischen Solenoids, von M. v. Jacobi. Die Frage, wie sich die Moleküle des galvanisch reducirten Eisens gruppiren werden, wenn die Reaction unter Einwirkung eines kräftigen Magnetismus geschieht, kann nur auf experimentellem Wege beantwortet werden. Ein Versuch wurde von dem Vf. angestellt unter der Voraussetzung, es sei recht wohl möglich, durch zweckmässige Anordnung, das ohnehin im Bruche stahlartige galvanische Eisen zu determiniren, sich unmittelbar zu permanenten Magneten zu constituiren. Und da es immer zweckmässig ist, wenn irgend möglich, Versuch und Gegenversuch zugleich und unter ähnlichen Umständen anzustellen, beschloss Vf. zwei in allen Beziehungen vollkommen gleiche Eisen-Voltameter anfertigen zu lassen, die sich nur dadurch unterschieden, dass nur das eine unter magnetischen Einfluss gestellt würde und das andere davon frei bliebe. Werden beide Voltameter mit einander verbunden und von demselben Strome durchflossen, so wird zugleich die Frage entschieden, ob unter solchen Umständen die Gewichtsmenge des in beiden Voltametern reducirten Eisens keine Unterschiede nachweisen, sondern ob sie dem bekannten Gesetze entsprechend gleich sein werden. Letzteres hat sich in der That bestätigt: Die Gewichtsmenge in beiden Voltametern waren bis auf geringe, zufälligen und unvermeidlichen

Fehlern der Wägungen zuzuschreibende Unterschiede, gleich. Die Apparate bestanden aus 2 cylindrischen Gläsern, in deren Mitte senkrecht eine Wachskerze aufgestellt war. Diese war vorher graphitirt und mit einer dünnen Schicht galvanischen Kupfers überzogen. Die Innenwände der Gläser waren mit einem dicht anliegenden Eisenblech ausgekeidet. Der Eisenblechcylinder des ersten Gefässes war mit dem positiven Pole des galvanischen Elementes verbunden. Der Kupferüberzug der Kerze des ersten Gefässes stand in leitender Verbindung mit dem Eisenblechcylinder des zweiten Gefässes und der Kupferüberzug dieses letzteren mit dem negativen Pole der galvanischen Säule. Bis dahin waren beide Apparate ganz gleich: jetzt aber wurde das Standglas des einen Apparates von aussen noch mit einer ebenfalls zusammengebogenen Röhre aus Eisenblech umgeben und über dieselbe eine beinahe die ganze Höhe des Glases einnehmende Spirale gewickelt, die aus 4 continuirlichen Lagen eines 1,5 Mmtr. dicken Kupferdrahtes bestand, der mit Baumwolle umsponnen und in Wachs getränkt war. Beide Gefässe wurden mit einer Eisenauflösung gefüllt. die schon früher zu galvanischen Eisenproductionen gedient hatte. Dieselbe war nach Klein's Angaben zusammengesetzt und bestand aus einer durch Zusatz von kohlensaurer Magnesia möglichst neutralisirten Auflösung von 135 Thln. schwefelsaurem Eisenoxydule und 123 Thln. schwefelsaurer Magnesia oder nach ihrer atomistischen Zusammensetzung aus $FeO + MgO + 2\,SO_3 + 14\,HO$. Durch angemessene Verdünnung wurde das spec. Gew. dieser Lösung auf 1,270 gebracht. Zur Reduction des Eisens in den beiden, hinter einander verbundenen Voltametern wurde ein Smee'sches Element verwendet und an einer in einiger Entfernung aufgestellten Bussole die Constanz des Stromes beobachtet und gelegentlich regulirt, was übrigens nur selten nöthig war. Die elektromagnetische Spirale dagen war mit einer, aus 4 Elementen mittlerer Grösse bestehenden Bunsen'schen Batterie verbunden, die täglich frisch geladen wurde. Durch Glühen eines, von Zeit zu Zeit eingeschalteten Probedrahtes von Platin, konnte man sich von der guten Wirksamkeit dieser Batterie überzeugen, deren Unterhaltung, wegen ihrer täglichen Umladung, einen ziemlich beträchtlichen Aufwand an conc. Salpetersäure veranlasste. Nachdem die Voltameter während 28 Tagen in ununterbrochener Thätigkeit gewesen waren, wurden dieselben auseinandergenommen. Es zeigte sich sogleich, dass sich in dem Voltameter ohne Inductionsspirale eine schöne, vollkommen glatte Eisenröhre gebildet hatte, welche nur an ihrem unteren Ende einige blasige Stellen besass. In dem anderen Voltameter dagegen hatte sich ebenfalls auf dem Kerne eine Röhre abgelagert, die in der Mitte ziemlich glatt war, aber am oberen und besonders am unteren Ende starke Anhäufungen von Eisenpartikeln darbot, die beim ersten Anblick an die magnetischen Curven erinnerten, nach welchen sich Eisenfeilspäne um die Pole von Magnetstäben gruppiren. Bei näherer Besichtigung zeigten aber diese Eisenpartikel keineswegs die entschiedene polare Richtung, welche man bei den wirklichen magnetischen Curven an jedem Individuum auch der feinsten Eisenfeilspäne wahrnimmt. Diese Anhäufungen waren vielmehr dendritenartig, wie die metallischen Vegetationen, welche man aus Auflösungen von Silbernitrat, essigsaurem Blei etc. unter Einwirkung schwacher Ströme an dünnen Drähten erhält; sie zeigten zwar einen krystallinischen Charakter, es waren aber nirgends gut ausgebildete Flächen wahrnehmbar. Die Partikel hatten übrigens unter sich einen bedeutend festeren Zusammenhang, als bei den gewöhnlichen Metallvegetationen, und waren, wie durch ein Bindemittel unter einander verbunden; die vereinzelten kleineren, z. B. auf der Mitte befindlichen Gruppen, sassen auf der glatten Oberfläche überaus fest und erforderten eine ziemliche Gewalt, um losgebrochen zu werden. Im Uebrigen ist noch zu bemerken, dass die einzelnen Gruppen, woraus die Anhäufungen bestanden, meist rechtwinkelig auf der Oberfläche sassen und nur hin und wieder eine Richtung nach den Polen zeigten. Hinzuzufügen ist, dass beide Röhren nur einen sehr schwachen, nahezu gleichen remanenten Magnetismus besassen, der bei beiden gleich, oben südpolar, unten nordpolar war, und der verticalen Stellung entsprach, welche die Röhren bei ihrer Bildung hatten. Die Ri htung des Stromes in der elektromagnetischen Spirale war zufällig vergessen worden zu notiren, mochte dieselbe nun im Sinne des terrestrischen Magnetismus oder diesem entgegengewirkt haben, jedenfalls war die Einwirkung dieser Spirale, allen Erwartungen zuwider, in dieser Beziehung von keiner Bedeutung.

Nachdem die beiden in den Voltametern gebildeten Röhren mit destillirtem Wasser abgespült und sorgfältig, zuletzt unter der Luftpumpe, getrocknet worden waren, wurde der Wachskern ausgeschmolzen und das Innere der Röhren durch Terpentin-Spiritus vollkommen gereinigt. Hierauf wurden die unteren Oeffnungen dicht verkorkt und die Röhren, in deren Mitte ein dicker Platindraht angebracht war, mit einer Auflösung von Kaliumcyanür gefüllt. Zum Zwecke der Entfernung der die innere Oberfläche der Röhren bedeckenden Kupferschicht, wurde nun der Platindraht mit dem Zinkpole eines Bunsen'schen Elementes u. die Röhre selbst mit dem negativen Pole (der Kohle) verbunden. Wegen der bedeutenden Passivität, welche das Eisen in der genannten alkalischen Flüssigkeit besitzt, wird dasselbe nicht im mindesten angegriffen, nachdem die dünne Kupferschicht in weniger als 1 Stunde aufgelöst worden war. Beim Hindurchsehen erwies sich das Innere der Röhren vollkommen rein und blank. Die Wägung der auf solche Weise von allen fremden Substanzen befreiten Röhren ergab für die eine 89,8 Grm., für die andere 90,7 Grm.; der Unterschied beider Wägungen von 0,9 Grm. ist, wie oben bemerkt, nur zufälligen Umständen zuzuschreiben. (Bull. de St. Pétersb. **18.** 11.)

Technische Notizen.

Brocatfarbe auf Tapeten, von Westermann. Die Brocatfarbe auf Tapeten wird nach dem Vf. durch Musivgold hervorgebracht. Man schmilzt 12 Thle. Zinn und rührt in dasselbe 7 Thle. Quecksilber ein. Dieses Zinnamalgam reibt man in einem gläsernen Mörser mit 7 Thln. Schwefelblumen und 6 Thln. Salmiak zusammen, bringt das Gemenge in einen Glaskolben und erhitzt es langsam im Sandbade, bis keine weissen, nach Schwefelwasserstoff riechenden Dämpfe mehr erscheinen, worauf man die Hitze bis zum Dunkelrothglühen verstärkt. Salmiak u. Schwefelquecksilber sublimiren sich und Zweifach-Schwefelzinn (Musivgold) bleibt als ein goldglänzendes schuppiges Pulver zurück. Dieses befestigt man auf den Tapeten mit Hülfe eines Firnisses, welcher auf folgende Weise bereitet wird: Terpentinöl, durch Rectification oder Schütteln mit Alkohol von 75° Tralles von Harz befreit, oder mit Kochsalzlösung destillirtes Steinkohlentheeröl werden mit 3 p. c. Schwefel auf 90° C. erhitzt, bis letzterer gelöst ist, und dann noch einige Minuten lang gekocht. Mit 10 Thln. dieser Lösung übergiesst man 1 Thl. zerschnittenen Kautschuk in einem verschliessbaren Gefässe und lässt stehen, bis letzterer aufgequollen ist, worauf man ihn auf einem Brete mit einem hölzernen Spatel zu kleinen Portionen zerdrückt. Nachdem man den ganzen Vorrath bearbeitet hat, lässt man ihn noch einige Tage stehen, worauf man das Mussivgold damit vermischen kann. Man kann dieses Gemenge dann mit einem Pinsel aufstreichen und auch aufdrucken. (Elsner's chemisch-technische Mittheilungen; Pol. J. **207**. 259).

Das Metallgiessen im Vacuum, von Cumin und Martel. Um die Uebelstände zu vermeiden, welche beim Metallgiessen, besonders der Kunstwerke, durch die in den Mulden eingeschlossene Luft sich ergeben (Ungenauigkeit in dem Abgusse, Luftblasen etc.), haben die Vff. sich eine Erfindung patentiren lassen, welche sich auf die Anwendung des Vacuums gründet. Im Momente des Gusses wird die Muffel mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt, welche die Luft durch die Poren des Materiales heraussaugt, aus welchem die Muffel besteht. Die Innenfläche der Muffel ist daher mit einer hinreichend porösen und zugleich widerstandsfähigen Masse belegt, welche nach der Natur des Metalles verschieden ist; und zwar für leichtflüssiges, wie Typenmetall, aus getrocknetem Gypsmörtel, für schwerflüssiges, wie Bronze, aus Gypsmörtel, gemengt mit Graphit, Alaun oder anderen Stoffen besteht, die gut zusammengerieben und getrocknet werden, um alles Wasser auszutreiben; für sehr strengflüssige Metalle, wie Gusseisen und Gussstahl, wird die Muffel blos mit Graphit ausgeschlagen. (Engin. 1872; Pol. J. **207**. 259.)

Ueber die Verwerthung der Abgangsseifenwässer, von F. Heuze. Beschreibung eines Apparates, die in öffentlichen Waschanstalten abgehenden, ausserordentlich grosse Mengen Seifenwasser zur Verwerthung zu bringen. Mit Abbildungen. (Pol. J. **207**. 463).

Anilinschwarz zum Färben der Baumwolle, von Jarosson und Müller-Pack. Ein solches erzeugen die Vff., indem sie in 10 Liter Wasser und 10 Kil. Salzsäure 3 Kil. Eisen auflösen und durch Verdünnung die Flüssigkeit auf 2° B. stellen und die zu färbenden Stoffe 2 Stunden hineinlegen. Auf 30 Kil. Stoff bestellt man sich zwei Lösungen. Die erste aus 2 Kil. 100 Grm. chlors. Kali und 30 Lit. kochendem Wasser, die zweite aus 3 Kil. Anilinöl und 5 Kil. Salzsäure. Beide Lösungen mischt man u. taucht die zu färbenden Stoffe darin ein, bis sie davon durchdrungen sind. Die imprägnirten Stoffe erhitzt man 3 bis 5 Stunden in einem geschlossenen Gefässe zuerst auf 30°, dann auf 50° C. im Wasserbade. Beim Herausnehmen aus dem Apparate ist das Schwarz bereits entwickelt. Man lässt die Waare einige Zeit auf einander liegen und nimmt durch eine schwache Auflösung von chromsaurem Kali, darauf zum Weichmachen durch ein Weissbad mit Oel. Passirt man die Waare durch sehr verdünnte Schwefelsäure, wäscht und nimmt durch schwach alkalisches Wasser, so erhält man aus dem Schwarz ein Dunkelblau. (Reimann's Färberzeitung 1873; Polyt. Journ. **207**. 261.)

Prüfung von Schmierölen. In neuerer Zeit kommen häufig bei Schmier- und Maschinenölen Verfälschungen mit Mineral- und Kohlenölen vor. Bis jetzt war das Kohlenöl durch seinen eigenthümlichen Geruch und Farbe leicht im Olivenöle zu erkennen, doch soll nach dem American Chemist neuerdings aus Schottland ein zur Verfälschung des Olivenöles besonders präparirtes Kohlenöl in grosser Menge eingeführt werden, welches ohne eigenthümlichen Geruch, Geschmack u. Farbe und auch annähernd dasselbe spec. Gew. wie Olivenöl haben soll, sich also zur Verfälschung desselben vorzüglich eignet. Dieses Kohlen- oder Mineralöl kann nun durch seine Unverseifbarkeit auf folgende Weise nachgewiesen werden. Man kocht das zu untersuchende Oel mit Aetznatron, bis es verseift ist, dampft die gewonnene Seife im Wasserbade ein und behandelt den Rückstand mit Aether. Die Seife von reinem Oele ist unlöslich, während das Kohlenöl, wenn solches vorhanden war, sich löst. Die Lösung wird sorgfältig in einem graduirten Cylinder, den man in heisses Wasser einstellt, eingedampft; da das Kohlenöl bei viel höherer Temperatur siedet als Aether, bleibt ersteres im Cylinder zurück. — Ist Rüböl mit Mineralölen vermischt, so entwickelt dasselbe bei gelindem Erwärmen einen eigenthümlichen Geruch und besitzt einen unangenehmen Geschmack. — Wenn ein verfälschtes Oel mit reinem Oele gemischt wird, so entstehen wellenförmige Streifen, wobei jedoch das erstere zu dem letzteren gegossen werden muss. (Deutsche Ind.-Ztg. 1872. 504.)

Verfälschungen von Arzneistoffen des Handels. Nach Mittheilungen aus den Verhandlungen der „American pharmaceutical Association", 1871, wurden folgende Verfälschungen nachgewiesen. Es wurde ermittelt, dass ein Fabrikgeschäft in einer Stadt des westlichen Staates Indiana einen gut aussehenden künstlichen *Copaviabalsam* aus Ricinusöl, Fichtenharz u. ätherischem Copaviaöle bereitet. Dieses Product wird nach New-York verschifft und findet von da aus seine weitere Verwendung. Die gepulverte *Ipecacuanha* wird zuweilen mit Tartarus emeticus verstärkt, um derselben, sei es eine allgemeine Schwäche, sei es die Erschöpfung durch vorheriges Ausziehen, zu benehmen. Die Verfälschungen des *Opiums* sind die alten. J. T. King fand 14 p. c. feuchter Stärke in einer Probe; zuweilen wird zur Beimengung auch ein dem Gypse ähnliches, mineralisches Pulver benutzt, und ein so behandeltes Opium wird dann sehr schnell hart. Opiumpulver kommt auch mit gepulvertem Extr. Liquirit. vermengt vor, und es wurde festgestellt, dass gewisse Häuser regelmässig einen gewissen Procentsatz Liquiritia-Extract mit dem Opium in die Pulverisiranstalt senden. *Weinsteinsäure* ist mit einem Gehalte von 50 p. c. Magnesiumsulphat aufgefunden worden. *Ammoncarbonat* bereitet eine Firma in Chicago aus Salmiakgeist, Leim und Natrondicarbonat. Dieses letztere Salz liefert mit wässrigem Ammoniak, wie Maisch berichtet, beim Trocknen eine harte, durchscheinende Masse, welche dem echten kohlensauren Ammon sehr ähnelt. *Schwarzes Schwefelantimon* enthielt Bleiglanz und Kieselerde bis zu 30 oder 40 p. c., neben Thon und anderen Verunreinigungen. *Wismuthnitrat* soll bis zu dem Betrage von 28 p. c. mit Kalkphosphat gefälscht vorkommen. *Jodkalium* wurde stark mit Bromkalium verfälscht angetroffen. Ein in New-York bereitetes Jodkalium zeigte nach der Prüfung von A. E. Ebert einen namhaften Gehalt an kohlens. Salzen. Der alte Betrug der Substitution von Salicin bei *Chininsulphat* wurde durch einen Arzt in Philadelphia entlarvt. Er verordnete eine grosse Dosis Chinin, und da er nicht den gewünschten Erfolg erzielte, befragte er den Patienten, ob ein eigenthümlicher Geruch des Harns bemerkbar sei, worauf dieser sofort erklärte, dass derselbe sehr deutlich nach „tea-berries", die Frucht von Gaultheria procumpens (Wintergreen), rieche. Dies führte den Arzt zur Vermuthung einer Salicinbeimengung, die bei genauer Untersuchung sich auch als richtig erwies. *Santonin* wurde mit kleinen Glimmerblättchen verunreinigt gefunden. (Pharm. Centralh. **14**, 91).

Petroleum im Elsass. Es ist schon seit einiger Zeit bekannt, dass man im Elsass Petroleumquellen entdeckt hat. Ein kleiner Anfang, diese Quellen auszubeuten, ist in Schattweil, am Walde von Hagenau, gemacht worden. Eine dicke Alluvialschicht ist zuerst durchbrochen worden; unter derselben fand man Thon u. Sandstein, mit Sandadern durchlaufen. Diese letzteren scheinen das Petroleum zu enthalten; man findet sie in einer Tiefe von 150—160 Fuss. Weitere Nachforschungen um den Wald von Hagenau haben zur Entdeckung noch anderer Quellen geführt; an verschiedenen Orten hat man bereits gebohrt und überall den mit Petroleum getränkten Sand gefunden. Bis jetzt ist zwar die Petroleumgewinnung im Elsass noch in ihrer Kindheit, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselbe sich zu einer ausgedehnten Industrie entwickeln wird. Die Art, wie gegenwärtig im Elsass Petroleum gewonnen wird, ist folgende: Man gräbt einen Schacht, bis man auf die betr. Sandschicht kommt u. baut dann Gallerien, ähnlich wie beim Kohlenbergbau. Das Oel fliesst aus dem Sande heraus u. sammelt sich in besonderen Behältern, von denen es an die Oberfläche geschafft wird. Auf diese Weise wird indess nicht alles in dem Sande enthaltene Oel gewonnen; man bringt daher auch den Sand an die Oberfläche und destillirt ihn in Retorten. Das rohe Oel, wie es an den Seiten der Gallerien abschliesst, u. das destillirte wird dann durch einen weiteren Destillationsprocess rectificirt. Wie behauptet wird, soll das im Elsass gewonnene Petroleum an Güte den amerikanischen gleich kommen. Der petroleumhaltige Sand kommt, nach den angestellten Bohrversuchen zu urtheilen, in grosser Menge vor. Ein englischer Chemiker Namens Keates hat die Petroleumgegend bereist und eingehende Untersuchungen angestellt; er stellt der ganzen Industrie ein gutes Prognosticon. (Pol. C.-Bl. 1873. 396).

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 17. **Chemisches Central-Blatt.** 23. April 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 5⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Ludw. Boltzmann, Ueber das *Wirkungsgesetz der Molecularkräfte*. (Sitzungsber. d. Wien. Acad. **66**. 213.)

Amagat, Ueber die *Zusammendrückbarkeit der Luft und des Wasserstoffes* bei höheren Temperaturen. (Ann. Chim. Phys. [4] **28**. 274.)

D. Gernez, Neue Beobachtungen in Bezug auf die vermeintliche Einwirkung *dünner Flüssigkeitsschichten* auf *übersättigte Lösungen*. (C. r. **76**. 566.)

Becquerel, Analyse des *Lichtes*, welches von den *phosphorescirenden Uranverbindungen* ausgestrahlt wird. (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 539.)

Salet, Ueber die *Spectren der Metalloide*. (Ann. Chim. Phys. [4] **28**. 5.)

J. Chautard, Veränderung des *Chlorophyllspectrums* durch Alkalien. (C. r. **76**. 570.)

V. Dvorák, Experimentelle Prüfung der Airy'schen *Theorie der Talbot'schen Streifen*. (Pogg. Ann. **147**. 604.)

J. Müller, Ueber die *optischen Eigenschaften des Gletschereises*. (Pogg. Ann. **147**. 624.)

Faye, Ueber die neue Hypothese von SECCHI in *Betreff der Sonnenflecke*. (C. r. **76**. 598.)

Faye, Ueber die *Circulation des Wasserstoffes* in der Sonnenatmosphäre. (C. r. **76**. 597.)

Tacchini, Ueber die *Theorie der Sonnenflecke*. (C. r. **76**. 633.)

Alb. v. Obermayer, Ueber das *thermoelektrische Verhalten* einiger *Metalle beim Schmelzen*. (Sitzungsber. d. Wien. Acad. **66**. 63.)

E. Edlund, Ueber die *Natur der Elektricität*. (Ann. Chim. Phys. [4] **28**. 201.)

G. Krebs, Ein *elektromagnetischer Rotationsapparat*. (Pogg. Ann. **147**. 615.)

Berthelot, Ueber das *Quecksilbercalorimeter*. (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 533.)

3. Anorganische Chemie.

Ad. Wurtz, Ueber die *Dampfdichte des Phosphorsuperchlorids*. Vf. hat die Dampfdichte dieser Verbindung unter verschiedenen Umständen bestimmt und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Die Dampfdichte des normalen Phosphorsuperchlorids entspricht einer atomistischen, nicht dissociirten Verbindung. Wenn 2 Volumen Dampf von Phosphorchlorür 3 At. Chlor auf 1 At. Phosphor enthalten, so enthalten 2 Vol. Dampf des Superchlorids 5 At. Chlor auf 1 At. Phosphor. Es liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass unter diesen 5 At. Chlor sich 2 in einem anderen Zustande befänden als die 3 übrigen. Alle 5 At. sind mit 1 At. Phosphor wirklich verbunden und die so vereinigten 6 At. bilden eine wahre atomistische Verbindung. Während daher in dem Chlorüre, welches eine nicht gesättigte Verbindung ist, der Phosphor sich nur dreiwerthig zeigt, wie im Phosphorwasserstoffe, so ist er in dem Superchloride 5atomig. (C. r. **76**. 601.)

Regnault macht hierzu einige Bemerkungen. (C. r. **76**. 609.)

Maumené, Ueber den Verlust, welchen eine *Salpeterlösung* durch lange fortgesetztes Sieden erleidet. Man hat seit Lavoisier diesen Verlust immer durch eine mechanische Fortführung des Salzes erklärt. Vf. will dargethan haben, dass er das Resultat einer Zersetzung ist und dass man in der Lösung nach langem Kochen freies Kali findet. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 243.)

J. Gottlieb, Ueber *Kieselsäurehydrate*. (Sitzungsber. d. Wien. Acad. **66**. 202; C.-Bl. 1873. 18.)

Ch. Feil, Darstellung verschiedener *Gläser* und *gefärbter Krystalle* auf trocknem Wege. Vf. hat schon früher Mittheilungen über derartige Darstellungen gemacht. Gegenwärtig giebt er eine Fortsetzung, indem er der Academie 44 verschiedene, durch Schmelzen erhaltene Producte u. ausserdem noch 8 Flintglas-Sorten von der Dichte 5,5—3,0, 4 Crown-Glassorten und 1 Flintglasplatte von der Dichte 4,0 vorlegt. (C. r. **76**. 871.)

Violette, Ueber die *Schmelzung des Platins* im gewöhnlichen Ofenfeuer. Mit Abbildung. (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 469; C.-Bl. 1872. 785.)

Chandler, Roberts und **C. R. A. Wright**, Ueber die *spec. Wärme des vom Palladium occludirten Wasserstoffes*. Fortgesetzte Versuche führen die Vff. zu folgenden Schlüssen: Die Verbindung des Wasserstoffes mit dem Palladium ist weder eine Legirung, noch ein Gemenge von Palladiumhydrür mit überschüssigem Metalle, sondern jede einzelne Ladung mit Wasserstoff scheint eine neue Verbindung zu bilden, welche Verbindung nicht durch niedere Multiplen der combinirenden Elemente ausgedrückt werden kann. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 112.)

4. Organische Chemie.

A. Houzeau u. **A. Renard**, *Oxydation organischer Körper durch Ozon*. Benzol nimmt durch Ozon bald saure Eigenschaften an. Unter den hierbei auftretenden Säuren finden sich Ameisensäure und Essigsäure. Zugleich bildet sich ein fester, gallertartiger Körper, welchen die Vff. *Ozobenzol* nennen. Im Vacuum getrocknet, erscheint derselbe weiss und amorph. Es ist eine ausserordentlich explosive Substanz und detonirt sowohl auf Schlag als auch beim Erwärmen. Einige Decigramme, welche man zur Explosion bringt, erschüttern die Luft so, dass die Fensterscheiben des Arbeitsraumes zertrümmert werden. Es ist wenig beständig, verändert sich sowohl an der Luft als auch in Kohlensäure und im Vacuum, indem es zuletzt in einen gelblichen Syrup, der reich an Essigsäure ist, übergeht. Durch Wasser wird es unter Zersetzung gelöst. Die Lösung bräunt sich in Berührung mit Alkalien. Unter den Zersetzungsproducten findet sich Essigsäure und Ameisensäure, sowie eine sehr leichte, lösliche feste Säure, die sich mit Kali und Natron bräunt und in der Kälte Silbernitrat reducirt. Ausserdem entsteht eine angenehm riechende Substanz, welche keine saure Reaction besitzt. — *Aethylen* mit Ozon gemischt detonirt heftig, selbst im Dunkeln. Man kann diesen Versuch gefahrlos ausführen, wenn man durch eine Röhre von 8—10 Mmtr. Durchmesser einen langsamen Strom von ölbildenden Gasen leitet und dann durch eine etwas engere Röhre, welche etwa 1 Cmtr. weit in die erste hineinragt, einen langsamen Strom von möglichst conc. Ozon eintreten lässt. Jede Blase Ozon bewirkt eine Explosion. Wendet man schwächeres Ozon an, so findet, wie schon Schoenbein angegeben, Bildung von Ameisensäure Statt und zu gleicher Zeit treten weisse, durch verdünnte Schwefelsäure absorbirbare Dämpfe auf. Die Vff. haben sich überzeugt, dass sich Kohlensäure bildet. — Auf *Methan* scheint das Ozon nicht einzuwirken. (C. r. **76**. 572.)

Henry E. Armstrong, Einwirkung von *Acetylchlorür auf Nitrate und Nitrite*. Vf. hoffte Phtalsäure und deren Isomere direct in die entsprechenden Dinitrobenzole umwandeln zu können, indem er zuerst aus den Nitroverbindungen derselben Analoge des Schützenberger'schen essigsauren Chlors zu gewinnen und diese dann der Einwirkung von Wärme zu unterwerfen gedachte. Das essigsaure Chlor spaltet sich in diesem Falle in Kohlensäure und Chlormethan; $C_2H_3OCl_2 = CH_3Cl + CO_2$; der entsprechende Nitrokörper würde voraussichtlich unter gleichen Umständen in Kohlensäure und ein Nitroderivat des Kohlenwasserstoffes zerfallen. Vf. versuchte, solche Körper durch Einwirkung von Säurechloriden auf metallische Nitrate zu erhalten, etwa nach der Formel: $CH_3COCl + AgNO_3 = AgCl + CH_3CO(NO_3)$, allein bei Anwendung von Acetylchlorür war der Erfolg ein ganz anderer, indem unter Bildung von Chlorsilber, Untersalpetersäure und Chlor Essigsäureanhydrid entstand:

$$\begin{matrix} C_2H_3OCl \\ C_2H_3OCl \end{matrix} + AgNO_3 = AgCl + NO_2 + Cl + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O.$$

Vf. versuchte nun die Einwirkung des Acetylchlorürs auf Nitrite. Salpetrigsaures Kalium gab unter diesen Umständen ein chlorähnliches Gas, welches indess NOCl zu sein schien; gegen das Ende der Reaction trat Stickoxyd auf. Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft der Process nach den beiden Gleichungen:

$$CH_3.COCl + KNO_3 = CH_3.CO_2K + NOCl$$

und

$$CH_3CO_2K + CH_3.COCl = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + KCl.$$

Vf. beabsichtigt, noch drei andere Reactionen zur Erzeugung der Säurenitrate zu versuchen: 1. Einwirkung von Chlorsalpetersäure auf die Metallsalze der Säuren; 2. Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf die Säureanhydride und 3. Einwirkung von Chlorsalpetersäure auf die Säureanhydride. (Chem. N. **27**. 180.)

C. Vincent, Ueber eine neue Methode zur *Darstellung von Methylamin*. Bei der Fabrication der Holzessigsäure trennt man diese von dem Methylalkohol und den flüchtigen brennbaren Producten durch fractionirte Destillation; die zuerst übergehenden Flüssigkeitsantheile werden mit überschüssigem Kalke gesättigt. Wenn man dieses Gemenge zur Entfernung des Methylalkohols destillirt, so erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, aus der Vf. durch Neutralisation mit Schwefelsäure ein weisses krystallinisches Product gewann. Dieses besitzt alle Eigenschaften des Methylaminsulphates, es ist ausserordentlich zerfliesslich, unlöslich in absolutem Alkohol und in Methylalkohol, löslich in Wasser. Mit überschüssigem Kalk erhitzt, entweicht ein stark alkalisches Gas, welches wie Methylamin mit gelblicher Flamme brennt. Aus diesem konnte durch Abkühlung mittels Eis keine ölige Flüssigkeit condensirt werden, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn in den Dämpfen nachweisbare Mengen von Dimethylamin oder Trimethylamin enthalten gewesen wären. Durch Wasser wird das Gas vollständig absorbirt und eine stark alkalische Lösung erhalten. Diese giebt mit Cadmiumsalzlösungen einen weissen Niederschlag, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Durch Vermischen des im Wasser gelösten Sulphates mit einer Lösung der schwefelsauren Thonerde und Abdampfen derselben erhielt man octaëdrische Krystalle von Methylaminalaun. Vf. erwähnt, dass schon im Jahre 1853 Greville Williams bei der Destillation von rohem essigsauren Kalk Methylamin erhalten habe, doch scheinen ihm die Umstände, unter denen in diesem Falle die Base entstand, nicht mit den hier beschriebenen identisch zu sein. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 14.)

D. Tommasi, Ueber eine Verbindung von *Harnstoff mit Chloracetyl*. Bringt man in einen gut getrockneten langhalsigen Ballon 1 Mol. bei 100° getrockneten Harnstoff und 1 Mol. reines Chloracetylchlorür, so lassen sich beide ohne Erwärmung mischen; aber bald geht eine lebhafte Reaction vor: Die Masse wird flüssig, erhitzt sich stark und kommt bald ins Sieden; reichliche Mengen von Chlorwasserstoff entweichen und zu gleicher Zeit setzt sich an der Glaswand ein festes weisses Sublimat an. Man überlässt die Masse einige Zeit lang sich selbst und sobald die Reaction vollkommen beendigt ist, erhitzt man den Ballon einige Stunden lang im Wasserbade. Die hierbei eintretende Reaction wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\left.(CO)''H_2H_2\right\}N_2 + (C_2H_2ClO)'Cl = HCl + \left.(CO)''(C_2H_2ClO)'HH_2\right\}N.$$

Der hierbei entstehende Körper ist also *Chloracetylharnstoff*. Man gewinnt ihn, indem man das Sublimat von der Glaswand mehrere Male mit kaltem destillirten Wasser abwäscht, zwischen Fliesspapier abpresst, in siedendem Alkohol löst, filtrirt und das Filtrat 24 Stdn. lang sich selbst überlässt. Nach Verlauf dieser Zeit findet man schöne, schwach gelb gefärbte Krystalle ausgeschieden, welche man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Entfärbung mit Thierkohle reinigt. Der Chloracetylharnstoff krystallisirt in dünnen farblosen Nadeln, ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem 40 procent. Alkohol. In einer Proberöhre im Wasserbade erhitzt, beginnt er sich bei ungefähr 160° zu zersetzen. Zugleich sublimirt eine geringe Menge unzersetzt im oberen Theile der Röhre in Form von seideglänzenden weissen Nadeln. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper und stösst weisse Dämpfe aus. Rauchende Salpetersäure greift ihn bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung gasförmiger Producte an, unter denen sich Kohlensäure findet. Conc. Salpetersäure wirkt in der Kälte wenig ein, in der Wärme löst sie den Körper unzersetzt. Ebenso verhalten sich Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure. Der Chloracetylharnstoff wird weder durch salpetersaures Quecksilberoxydul, noch durch salpetersaures Silber gefällt. Mit nascirendem Wasserstoffe erhält man nicht Acetylharnstoff und Salzsäure, sondern einen anderen krystallisirbaren, in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Körper, dessen Natur Vf. nicht hat feststellen können. Nimmt man eine kleine Menge (etwa $^1/_2$ Mgrm.) Chloracetylharnstoff auf die Zunge, so hat man Anfangs gar keine besondere Empfindung; nach Verlauf von 2 oder 3 Minuten entsteht im Kehlkopfe ein brennendes schmerzhaftes Gefühl, begleitet von einer ziemlich empfindlichen Störung der Respiration. Diese Symptome verschwinden in der Regel nach einigen Stunden. (C. r. **76**. 640.)

J. Volhard, Ueber *Glykolylsulphoharnstoff*. Vf. theilt mit, dass er zur Zeit, als Maly seine Notiz über die Derivate des Sulphoharnstoffes gab (C.-Bl. 1873. 218), mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt war und den Glykolylsulphoharnstoff bereits in Händen hatte. Seine Beobachtungen lieferten jedoch ein wesentlich anderes Resultat, als es Maly in den Formeln

$$CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\COOH\end{matrix} = OH_2 + CS<\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.CH_2Cl\end{matrix} \text{ und}$$

$$CS<\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.CH_2Cl\end{matrix} + NH_3 = NH_4Cl + CS\left\langle\begin{matrix}NH.CH_2\\|\\NH.CO\end{matrix}\right.$$

ausgedrückt hat. Unter den Umständen, unter welchen Vf. Monochloressigsäure auf Sulphoharnstoff einwirken liess, nämlich bei gelindem Erwärmen einer Mischung beider Körper im Verhältnisse ihrer MG., bildet sich kein Monochloracetylsulphoharnstoff. Durch eine sehr heftige und von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitete Reaction entsteht ein Körper, welcher zwar die nämliche Zusammensetzung hat, wie sie diesem Chloracetylsulphoharnstoffe zukommen würde, der aber mit Schwefelsäure in der Kälte unter Aufbrausen salzsaures Gas entwickelt und in Wasser gelöst mit Salpetersäure und Silberlösung den ganzen Chlorgehalt als Chlorsilber fallen lässt; es ist salzsaurer Glykolylsulphoharnstoff, der bei langsamem Abkühlen oder beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in schönen wohlausgebildeten Krystallen anschiesst. Mit Platinchlorid liefert er ein in spiessigen Blättchen krystallisirendes Salz, $2(\Theta_3H_4N_2\Theta S,HCl)PtCl_4$, auch mit Goldchlorid bildet er ein krystallinisches Doppelsalz. Aus der wässrigen Lösung der salzsauren Verbindung fällen Ammoniak, Alkalien, alkalische Erden, kaustisch oder kohlensauer, in der Kälte den Glykolylsulphoharnstoff, der aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeiste in langen glänzenden Nadeln krystallisirt und in Salzsäure gelöst wieder das salzsaure Salz bildet, aus welchem er abgeschieden wurde. Wendet man bei obiger Reaction auf 1 MG. Sulphoharnstoff 2 MG. Chloressigsäure an, so erhält man ein anderes Product, das sich in Wasser nur zum kleinen Theile auflöst. Es ist das salzsaure Salz einer weniger basischen Verbindung, welches aus stark salzsaurer Lösung in grossen wasserhellen, glänzenden, rhombischen Tafeln krystallisirt. Dieses salzsaure Salz wird schon durch Wasser zersetzt unter Abscheidung der krystallinischen, in Wasser kalt u. warm kaum sich auflösenden Basis. Der Glykolylsulphoharnstoff wird durch Kochen seiner Lösung mit Blei- oder Quecksilberoxyd nicht entschwefelt, schwierig auch durch Jod, leicht durch Brom, sehr leicht durch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Ammoniak. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 383.)

Wright, Ueber die *Isomeren in der Terpengruppe*. Die zum Ausgangspunkt gewählten Materialien waren Muscatnuss- und Citronenöl, in denen Gladstone Terpene gefunden hatte, die bei 167° und 174° bezüglich siedeten. Fractionirte Destillation des Muscatöls lieferten die folgenden Körper: 1. Ein bei 300° noch nicht flüchtiges Harz von der Zusammensetzung $\Theta_{40}H_{66}\Theta_3$ (etwa 2 p. c. des Oeles). 2. Bei 260—280°, und 280—290° siedende Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung durch die Formel $(\Theta_{10}H_{18}\Theta_2)n$ ausgedrück werden kann. 3. Ein Sauerstoffkörper, Siedep. 212—218°, von der Zusammensetzung $\Theta_{10}H_{16}\Theta$. 4. Ein bei 173—179° siedendes Gemisch (ungefähr 15 p. c. des in Verwendung genommenen Oeles) von Terpen, $\Theta_{10}H_{16}$, u. ein wenig Cymol, $\Theta_{10}H_{14}$. 5. Ein bei 163—164° siedender, aus Terpen und geringer Spur von Cymol bestehender Kohlenwasserstoff, — an 70 p. c. des Oeles betragend. — Das von Gladstone gefundene, bei 167° siedende Myristicen reducirt sich nunmehr zu einer Mischung von zwei oder mehreren Terpenen mit vielleicht etwas Cymol. Der oxydirte Körper (3) ist Gladstone's *Myristicol*. Er wird durch Hitze erst in eine isomere (oder polymere) bei höherer Temperatur siedende Modification, und dann in ein dieselbe Zusammensetzung behaltendes Harz verwandelt. Mit wasserentziehenden Reagentien liefert Myristicol *Cymol*, und mit Pentachlorphosphor eine Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$, welche sich durch anhaltendes Kochen in Cymol und Salzsäure spaltet. Bei der Destillation des Pomeranzenöles ergaben sich die folgenden Producte: 1. Ein bei 300° nicht flüchtiges, durch die Formel $\Theta_{20}H_{30}\Theta_3$ ausdrückbares Harz (beiläufig 28 p. c.) 2. Eine kleine Menge (etwa 0,3 p. c.) eines mit Myristicol identischen, doch einen anderen Geruch besitzenden Körpers. 3. Ein Kohlenwasserstoff mit constantem Siedepunkte 178° (corr.). Die Gegenwart von Cymol in dem niedrigst siedenden Destillate des Muscatöles ward durch wiederholte Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit Schwefelsäure und nachfolgende Destillation im Dampfstrome nachgewiesen: es wurde von Schwefelsäure unangegriffenes reines Cymol erhalten, das durch Oxydation in Terephtalsäure überging. In ähnlicher Weise wurde aus Terpentinöl Cymol dargestellt, aus welchem Umstande Vf. schliesst, dass die durch Oxydation gewisser Terpene gewonnene Terephtalsäure von beigemengtem Cymol und nicht vom Terpene herrühre. Diese Ansicht wird ferner bestätigt durch die Thatsache „dass der aus dem Oele der Pomeranzenrinde stammende Kohlenwasserstoff (*Hesperiden*) bei Behandeln mit Schwefelsäure keine Spur von Cymol liefert, noch, auch wenn vollständig oxydirt, Terephtalsäure. Es dürfte erwähnenswerth sein, dass beim Vermengen von Schwefelsäure und Myristicen (Siedep. 163°) viel mehr Wärme entwickelt wird, als wenn die gleichen Mengen von Schwefelsäure und Hesperiden (Siedep. 178°) mit einander vermischt werden, und dass derselbe Unterschied beim Behandeln mit Brom sich zeigt. Unter dem Einflusse von Kaliumdichromat und Schwefelsäure verwandelt sich Hesperiden grösstentheils in Kohlen- und Essigsäure; eine

kleine Menge wird übrigens zu einer bei 210° siedenden, mit Campher isomeren Flüssigkeit oxydirt. Wie schon erwähnt, ist unter den Oxydationsproducten keine Spur von Terephtalsäure zu finden, was um so erstaunlicher ist, als durch Behandlung mit Brom und nachheriges Erhitzen des gebildeten Hesperidendibromides reines, leicht in Terephtalsäure überführbares Cymol entsteht. Der niedrigste Muscatkohlenstoff gab, wie oben behandelt, dieselben Producte, gleichzeitig aber auch ein wenig Terephtals. (muthmasslich von beigemengten Cymol). Man dürfte somit die vier Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, nämlich Myristicol, Hesperiden-Campher (Hesperidol?), und die beiden künstlich durch Oxydation von Hesperiden und Myristicin erhaltenen Verbindungen, als identisch ansehen, wenn sie nicht im Geruche von einander differirten, jeder derselben ein distinct specifisches Aroma besitzend. Vf. meint, dieser Umstand wäre nicht gewichtig genug, um die Identität zu leugnen. — Durch Einwirkung von Salpetersäure ergab Myristicen eine Säure von der Constitution $\Theta_{20}H_{26}\Theta_{16}$, getrocknet bei 100° oder, $\Theta_{20}H_{26},\Theta_{6}.2H_2\Theta$, über Schwefelsäure getrocknet; Hesperiden lieferte eine Säure von der Zusammensetzung $\Theta_{30}H_{26}\Theta_{17}$, getrocknet bei 100°, und $\Theta_{20}H_{26}\Theta_{17}2H_2\Theta$, wenn über Schwefelsäure entwässert. Beide Säuren, Myristisin- und Hesperisinsäure, stimmen in ihren Eigenschaften mit Schwanert's Champhresinsäure überein, von welcher aber, gleichwie von Kachler's Camphoronsäure, nichts entdeckt werden konnte. Ausser den obigen Säuren entstand in beiden Fällen noch Oxalsäure, und in der Reaction mit Myristicen auch noch etwas Toluyl- und Terephtal- aber keine Isophtalsäure. Jodwasserstoffsäure und Phosphor fügen dem Hesperiden keinen Wasserstoff zu; Jodwasserstoff allein erzeugt eine unbeständige Flüssigkeit. Im Ganzen kommt Wright zu dem von Oppenheim angedeuteten Schlusse, dass die verschiedenen Terpene Hydride des Cymols seien. (Chem. N. **27**. 82; Ber. Chem. Ges. **6**. 147).

Wright, Ueber *Cymol* von verschiedener Abstammung. Vf. hat Cymol von 8 verschiedenen Quellen untersucht. Die Methoden der Darstellung waren folgende: 1. Behandlung von Myristicol mit Phosphorpentachlorid und Waschen mit Wasser, wodurch eine Flüssigkeit erhalten wurde, welche zwischen 170 und 190° unter Entwickelung von Salzsäure Cymol giebt. 2. Einwirkung von Chlorzink auf Myristicol, wodurch zugleich mit dem Cymol eine Verbindung $\Theta_{20}H_{30}\Theta$ erhalten wurde. 3. das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Champher wurde erwärmt, wobei unter Entweichung von Salzsäure Cymol überdestillirt. 4. Nach der Polymerisirung der in dem Musscatnussöl enthaltenen Terpene durch Schwefelsäure wurde das hierbei unverändert gebliebene Cymol getrennt. 5. Das in dem Terpentinöle präexistirende Cymol wurde in ähnlicher Weise getrennt. 6. Cymol aus Hesperiden: Indem man Brom mit gut abgekühltem Hesperiden mischte, erhielt man Hesperidindibromid, welches durch Wärme in Bromwasserstoff und Cymol zerfällt; letzteres beträgt ungefähr 80 p. c. von dem angewandten Hesperiden. 7. Durch ein ähnliches Verfahren wurde Cymol auch aus den Terpenen des Muscatnussöles gewonnen, doch war die Ausbeute weit geringer. 8. Cymol aus Römisch-Camillenöl. Von allen diesen Substanzen wurden Analysen ausgeführt, welche übereinstimmend zu der Formel $\Theta_{10}H_{14}$ führten. Der Siedepunkt (corr.) war überall 176° (Abweichung höchstens 1—2°). Durch Einwirkung von Chromsäuremischung gaben alle reine Terephtalsäure und etwas Essigsäure, aber weder Isophtalsäure, noch ein höheres Homologes der Essigsäure. Ueberdies waren Geruch, Dichte, Brechungs- und Zerstreuungsvermögen aller Proben gleich, so dass man wohl nicht an der Identität derselben zweifeln kann. Vf. discutirt schliesslich die Relation zwischen dem Cymol und dem Benzol. (Chem. N. **27**. 180).

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Bellucci, Ueber die vermeintliche *Ausscheidung von Ozon durch Pflanzen*. Vf. hat durch Versuche nachgewiesen, dass der von den grünen Pflanzentheilen ausgeathmete Sauerstoff nicht die Eigenschaften des Ozons besitzt und dass somit die Verbesserung des Gesundheitszustandes in mit Sumpffiebern behafteten Gegenden durch Baumcultur nicht durch Vermehrung des Ozongehaltes der Luft erklärt werden könne. (Gazz. Chim. Ital. **3**. 1; Ber. Chem. Ges. **6**. 142).

H. Weiske-Proskau, Ueber den *Einfluss verschiedener der Nahrung beigemengter Erdphosphate auf die Zusammensetzung der Knochen*. Nach Versuchen von J. Lehmann, v. Gohren u. A. wird phosphorsaures Calcium, welches aus saurer Lösung mittels Ammoniak dargestellt ist, von Kälbern, Schafen, etc. verdaut und assimilirt. Nach Hoppe-Seyler werden phosphorsaure Erden, welche der menschlichen Nahrung beigemischt wurden, ebenfalls resorbirt und bewirken Vermehrung der Erdphosphate im Harn. Nach diesen und anderen Resultaten lag der Gedanke nicht fern, dass Beigabe derartiger Erdphosphate auch auf die Zusammensetzung der Knochen influire; und in der That hat auch die Fütterung mit phosphorsaurem Calcium bereits vielfach in der Praxis Anwendung gefunden. Vor einiger Zeit hat Papillon Versuche angestellt, durch die der Einfluss gewisser dem Futter beigemischter Erdphosphate auf die Zusammensetzung der Knochen festgestellt werden sollte. Papillon gab zu diesem Zwecke einer Taube und zwei weissen Ratten zwei Monate

lang phosphorsaures Strontium, phosphorsaures Aluminium und phosphorsaures Magnesium zum Futter, tödtete alsdann die Thiere und untersuchte deren Knochen.

100 Knochenasche enthielten nach Papillon:

	Taube	Ratte I.	Ratte II.
Kalk	46,75	41,10	46,15
Strontian . .	8,45	—	—
Thonerde . .	—	6,95	—
Magnesia . .	0,66	—	3,56
Phosphorsäure	42,98	—	—

Es wären demnach bedeutende Mengen der verfütterten Erdphosphate in den Knochen abgelagert worden.

Vf. hat unter Mitwirkung von E. Wildt in ausgedehnterem Maasse diese Versuche wiederholt, ohne jedoch, wie aus Nachstehendem ersichtlich, auch nur die geringste Spur Strontian oder irgend welche bemerkenswerthe Vermehrung des Magnesia-, Kalk- oder Phosphorsäuregehaltes in den betreffenden Knochen nachweisen zu können.* Als Versuchsthiere dienten Kaninchen und zwar wurde je ein ausgewachsenes und je ein junges circa $1^1/_2$ Monat altes verwendet. Jedes derselben wurde in dem neben dem Laboratorium gelegenen Versuchsstalle am 27. Februar 1871 in ein besonderes Ställchen gebracht und mit Heu und in Scheiben geschnittenen Rüben, auf welche das betreffende phosphorsaure Erdsalz eingerieben war, gefüttert. Diese präparirten Rübenschnitte wurden von allen Thieren incl. des eingeriebenen Salzes ohne sichtlichen Widerwillen stets vollständig aufgefressen. Auf diese Weise nahm jedes Kaninchen täglich mindestens 1 Grm. des fraglichen phosphorsauren Erdsalzes zu sich.

Es erhielt demnach:
ausgewachsenes Kaninchen Nr. I und junges Kaninchen Nr. II phosphorsaures Calcium, ausgewachsenes Kaninchen No. III und junges Kaninchen phosphorsaures Magnesium, Nr. IV phosphorsaures Magnesium, ausgewachsenes Kaninchen Nr. V und junges Kaninchen Nr. VI phosphorsaures Strontium, ausgewachsenes Kaninchen Nr. VII Heu und Rübenschnitte ohne Salz.

Am 11. März warf das mit phosphorsaurem Calcium gefütterte ausgewachsene Kaninchen 6 Junge. Von diesen wurden am 6. April 2 Stück (Nr. VIII) in ein besonderes Ställchen gebracht und ohne Salzbeigabe mit Heu und Rübenschnitten gefüttert, 2 andere (Nr. IX) ebenfalls in ein besonderes Ställchen gebracht, aber dem Futter phosphorsaures Calcium beigemischt. Die letzten 2 Stück (Nr. X) und ebenso 2 andere (Nr. XI), welche von einem beliebigen ohne Salz gefütterten Kaninchen stammten und in ungefähr demselben Alter waren, wurden am 6. April behufs Analyse ihrer Knochen getödtet. Am 6. Juni desselben Jahres, also bei Nr. I bis VII nach einhunderttägiger Fütterung, wurde der Versuch beendet und alle übrigen Versuchsthiere geschlachtet. Von den Kaninchen I bis IX wurden die präparirten Knochen aller vier Beine, bei Kaninchen X und XI die sämmtlichen Knochen des Körpers zur Analyse verwandt und mit denselben, wie bereits früher (Zeitschr. f. Biolog. 7. 181) angegeben, verfahren.

Der Aschegehalt der wasser- und fettfreien Knochen sowie die in der Asche enthaltene Kalk-, Magnesia- und Phosphorsäuremenge stellte sich im Mittel von zwei übereinstimmenden Analysen folgendermaassen heraus:

Nr.	Alter	Art der Salzbeigabe	Asche	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure
I	ausgewachsen	phosphors. Calcium	65,60 p. c.	53,94 p. c.	1,06 p. c.	40,03 p. c.
II	5 Monat	„ „	62,02	53,77	1,23	42,73
III	ausgewachsen	phosphors. Magnesium	68,41	54,21	1,09	42,08
IV	5 Monat	„ „	61,99	53,68	1,24	42,01
V	ausgewachsen	„ Strontium	68,00	53,93	1,06	42,00
VI	5 Monat	„ „	62,30	53,60	1,23	42,67
VII	ausgewachsen	ohne Salzbeigabe	67,87	54,16	1,09	42,02
VIII	$2^1/_2$ Monat	„ „	56,88	53,52	1,22	42,17
IX	$2^1/_2$ Monat	phosphors. Calcium	58,12	53,38	1,23	42,29
X	4 Wochen	„ „	39,31	50,48	1,69	43,12
XI	4 Wochen	ohne Salzbeigabe	38,58	51,99	1,51	42,65

* Nach Zaleski änderte Kreide oder phosphorsaures Calcium, welches mit Gerste vermischt an Tauben verfüttert wurde, die Zusammensetzung der Knochen gleichfalls nicht. (Med.-chem. Unters. von Hoppe-Seyler Heft. I). Dass umgekehrt auch Phosphorsäure- oder Kalkmangel im Futter ohne merklichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Knochen bleiben kann, wurde bereits früher (C.-Bl. 1872. 427) durch Versuche mit Ziegen gezeigt.

Strontian vermochte Vf. bei Nr. V und VI auch nicht die geringste Spur aufzuweisen; ebenso ist aus obiger Tabelle ersichtlich, dass auch die Beigabe der anderen Erdphosphate auf die Zusammensetzung der Knochen, selbst bei den noch wachsenden Thieren, ohne Einfluss war. Im Uebrigen zeigt sich das Alter insofern auf die Knochenzusammensetzung von Einfluss, als sich in den ältesten Kaninchenknochen der höchste, in den jüngsten der niedrigste Aschegehalt vorfindet. Die Procentzusammensetzung der Knochenasche ist eine verhältnissmässig wenig schwankende, wiewohl sich nicht verkennen lässt, dass die jüngeren Kaninchenknochen durchweg einen etwas höheren Magnesiagehalt besitzen, während ihr Gehalt an Kalk in der Regel ein etwas geringerer zu sein scheint. Die Procentmenge der Phosphorsäure ist bei allen Knochen eine fast gleich grosse, sie beträgt im Durchschnitt 42,17 p. c. Eine Ausnahme hiervon macht nur Nr. I, dessen Phosphorsäuregehalt auffallender Weise um circa 2 p. c. niedriger ist. (Zeitschr. f. Biologie **8.** 239.)

A. R. v. Schrötter, Ueber einen Vorschlag von G. G. Stokes, die schädlichen *Wirkungen und Quecksilberdämpfe* ganz oder theilweise zu beseitigen, u. über das Verhalten von *Jod und Schwefel* zu diesen Dämpfen. (Sitzber. d. Wien. Akad. **66.** 79; C.-Bl. 1872. 531).

J. Meyer, Einfluss des *Ammoniaks* in den Werkstätten, in denen man Quecksilber braucht. Die schädliche Wirkung des Quecksilbers soll man nach dem Vf. paralysiren, indem man allabendlich eine genügende Menge flüssiges Ammoniak auf den Fussboden ausgiesst. Der Vf. kam zu dieser Erfahrung im Jahre 1868 durch Zufall und hat seit jener Zeit nicht einen einzigen Arbeiter von den Wirkungen der Quecksilbervergiftung befallen sehen, während vor dieser Periode diese Wirkungen immer ganz ersichtlich waren. Eine Erklärung für die Wirkung der Ammoniakdämpfe giebt Vf. nicht, da er sich auf Vermuthungen nicht einlassen will. (C. r. **76.** 648.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Meteorsteinfall im Departement Loire-et-Cher. (Pogg. Ann. **147.** 480)

E. Reusch, Zur Lehre von den *Krystallzwillingen.* (Pogg. Ann. **147.** 569.)

H. Wieser, *Olivinfels* von Kraubat, Steiermark. Diese Felsart zeigt ein deutlich körniges Gefüge und lässt mikroskopisch feine Adern von Serpentin erkennen. Die Dichte wurde zu 2,889 bestimmt. Die Analyse ergab:

In Salzsäure löslich:		In Salzsäure unlöslich:	
Magnesia	37,02	Eisenoxyd	0,38
Eisenoxyd	9,38	Thonerde	0,89
Eisenoxydul	0,64	Kalk	0,44
Nickeloxydul	0,66	Magnesia	3,07
Mangan	Spur	Kieselsäure	39,87
Natron	1,28		100,11
Wasser	6,48		

Edmund Drechsler, *Gabbro* von Prato, Toskana. Die untersuchte Probe rührt von der Grenze zwischen dem Gabbro und Serpentin her und enthält ausser Plagioklas und Diallag auch Partikel von Serpentin. Das Gemenge ist grobkörnig. Der Versuch gab eine Dichte von 2,849. Die Analyse ergab in 100 Thln.:

Kieselsäure	55,58	Magnesia	1,08
Thonerde	18,58	Kali	0,42
Eisenoxyd	5,49	Natron	3,09
Eisenoxydul	1,29	Wasser	2,01
Kalkerde	12,05		99,59

L. Schinnerer, *Kupferglanz* von Catamarca. Dieser derbe Kupferglanz, dessen spec. Gew. zu 4,7 gefunden wurde, zeigte deutlich Schwefelkies und Quarzkrystalle eingesprengt und enthielt in 100 Thln.:

Kupfer	48,82	Zink	0,74
Schwefel	26,71	Kieselsäure (Gangart)	7,52
Eisen	6,64	Wismuth und Antimon	Spur
Arsen	9,16		99,59

H. Wieser, *Brauneisenstein* von Kamenic in Böhmen. Dieser Brauneisenstein hat eine schalige Structur und lässt deutlich in den Hohlräumen Krystalle von Manganit erkennen. 100 Gewichtstheile desselben enthalten:

In Salzsäure löslich:		In Salzsäure unlöslich:	
Eisenoxyd	70,58	Eisenoxyd	0,17
Thonerde	0,05	Thonerde	1,85
Manganoxyd	2,57	Magnesia	0,33
Phosphorsäure	0,50	Kieselsäure	12,41
Kieselsäure	0,27		100,22
Wasser	11,54		

H. Wieser, *Brauneisenstein* von Lhotta in Böhmen. Dieses Eisenerz hat ein dem braunen Glaskopfe ähnliches Aussehen. 100 Gewichtstheile enthalten:

In Salzsäure löslich:		In Salzsäure unlöslich:	
Eisenoxyd	81,57	Eisenoxyd	1,13
Phosphorsäure	0,88	Kieselsäure	5,89
Kieselsäure	0,16	Kalk und Magnesia	Spur
Wasser	10,29		99,92

H. Wieser, *Brauneisenstein* von Ruppersdorf in Böhmen. Dieses Mineral hat ein dichtes Gefüge. 100 Gewichtstheile enthalten:

In Salzsäure löslich:		In Salzsäure unlöslich:	
Eisenoxyd	51,37	Titanoxyd	30,67
Eisenoxydul	1,28	Eisenoxyd	1,84
Phosphorsäure	0,29	Thonerde	0,07
Kieselsäure	0,18	Kieselsäure	6,92
Wasser	7,51		100,13

Joh. Stingl, *Brauneisenstein* von Jesseney in Böhmen. Dieser Brauneisenstein besitzt ein derbes Gefüge mit Glaskopf-Bildungen in Hohlräumen. 100 Thle. desselben enthalten:

In Salzsäure löslich:		In Salzsäure unlöslich:	
Eisenoxyd	77,77	Kieselsäure	4,74
Thonerde	2,78	Thonerde	0,30
Phosphorsäure	1,88	Eisenoxyd	0,08
Manganoxyd	0,15	Kalk	Spuren
Wasser	12,24		99,94

Joh. Stingl, *Brauneisenstein* von Jesseney. Dieses Erz besitzt ein dichtes Gefüge neben mehreren Hohlräumen, in denen deutlich glaskopfartige Bildungen sich zeigen, deren Oberflächen angelaufen und oft mit einem sammtartigen Ueberzuge versehen sind. 100 Thle. des bei 100° C. getrockneten Minerales enthalten:

In Salzsäure löslich:		In Salzsäure unlöslich:	
Eisenoxyd	78,88	Kieselsäure	5,22
Thonerde	0,83	Thonerde	0,43
Phosphorsäure	0,96	Eisenoxyd	0,12
Manganoxyd	0,08	Kalk und Alkalien	Spuren
Wasser	13,69		100,21

Joh. Stingl, *Brauneisenstein* von Pusta. Dieses Erz besitzt ein lockeres körniges Gefüge und ist mit Quarzsand durchsetzt. 100 Thle. des bei 100° C. getrockneten Minerales enthalten:

In Salzsäure löslich:		In Salzsäure unlöslich:	
Eisenoxyd	46,82	Kieselsäure	41,04
Thonerde	0,23	Thonerde	1,63
Phosphorsäure	1,24	Eisenoxyd	0,21
Manganoxyd	0,05	Kalk	0,10
Wasser	8,61		99,93

Joh. Stingl, *Rotheisenstein* von Wrat in Böhmen. Dieser Rotheisenstein besitzt eine glimmerartige Structur, starken Metallglanz und ist mit Quarzadern durchsetzt. 100 Thle. desselben enthalten:

In Salzsäure löslich:		In Salzsäure unlöslich:	
Eisenoxyd	60,75	Kieselsäure	36,83
Phosphorsäure	0,06	Eisenoxyd	0,50
Manganoxyd	Spuren	Kalk	0,27
Wasser	1,47		99,88

(Zeitschr. für Biologie 8. 79.)

Ueber die Nitrirungsproducte der Dibromphenolsulphosäuren,

von

H. E. Armstrong und Ferd. D. Brown.

Die zu den Versuchen angewandte Phenolsulphosäure war durch 15 stündiges Erhitzen einer Mischung gleicher Gewichte Phenol und conc. Schwefelsäure auf 100° erhalten worden; das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, um die Umwandlung der Phenolmeta- in Phenolparasulphosäure zu bewirken. Das Product wurde in Wasser aufgelöst und nachdem die geringe Menge noch vorhandener Schwefelsäure durch Behandlung mit kohlensaurem Bleie etc. entfernt war, wurde die freie Säure durch kohlensaures Kali neutralisirt, die Lösung abgedampft und zur Krystallisation gebracht. Die erste Krystallisation des Kalisalzes wurde von der Mutterlauge getrennt und noch zweimal umkrystallisirt. Nur so gereinigtes Salz diente dann zu folgenden Versuchen. Wenn Brom auf die wässrige Lösung des Phenolparasulphosauren Kaliums in solcher Menge einwirkt, um ein Monobromderivat zu bilden, so besteht das Hauptproduct, wie schon Senhofer (C.-Bl. 1870. 756) gezeigt hat, aus dibromphenolsulposaurem Kalium, und von der Monobromverbindung findet sich nur eine geringe Menge. Die Vff. haben gefunden, dass, wenn man beide Reagentien in dem Verhältniss von $2\,Br_2 : C_6H_4(OH)SO_3K$ anwendet, fast die theoretische Menge von dibromphenolsulphosaurem Kalium erhalten wird. Man fügt das Brom in kleinen Mengen zu der abgekühlten Lösung und schüttelt fortwährend. Das Brom verschwindet rasch, die Lösung wird farblos. Das Dibromsalz scheidet sich während dessen theilweise aus, meist in so fein vertheiltem Zustande, dass es sich schwer von der Mutterlauge trennen lässt. Man erhitzt deshalb und setzt so viel Wasser zu, bis Alles gelöst ist. Bei der Abkühlung krystallisirt dann das Kaliumsalz in Nadeln, und eine weitere Menge wird durch Abdampfen des Filtrates erhalten. Hat man Sorge getragen, bei der Einwirkung des Broms alle Temperaturerhöhung zu vermeiden, so erhält man ein in Wasser vollständig lösliches Product. Wenn aber Erwärmung stattgefunden hat, so bleibt eine gewisse Menge einer unlöslichen Substanz zurück, welche bei 100° unter Wasser schmilzt, leicht löslich in Alkohol ist und aus diesem in langen, feinen bei 93° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dieser Körper ist, wie die Analyse zeigt, *Tribromphenol.* Senhofer hat ebenfalls bei der Einwirkung von Brom auf phenolmetasulphosaures Kalium die Bildung einer bei 100° schmelzenden Substanz beobachtet. Er betrachtet dieselbe als ein Gemisch von höher bromirten Benzolen, welche durch eine secundäre Wirkung entstehen. Doch bezweifeln die Vff. dies. Offenbar entsteht das Trimbromphenol durch weitere Einwirkung von Brom auf die zuerst gebildete Tribromphenolsulphosäure. Sie sind ebenfalls der Meinung, dass es in dem vorliegenden Falle aus einer geringen Menge von Metasalz entstanden sein mag, welches in dem Parasalze noch vorhanden gewesen ist. Das Parasalz scheint durch die Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur kein Tribromphenol zu liefern. Das *Bariumsalz* der Dibromphenolparasulphosäure krystallisirt mit 209, das Natriumsalz ebenfalls.

Einwirkung von Salpetersäure. Da es bei den vorliegenden Untersuchungen darauf ankam, festzustellen, ob bei der Einwirkung von Brom auf Phenolparasulphosäure mehr als ein Dibromderivat entstehe, so liess man die Salpetersäure auf einen Theil desjenigen Productes einwirken, welches man erhielt, wenn man die Mischung nach Hinzufügung der nöthigen Menge Brom zur Trockne verdampft hatte. Zuerst liess man die Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) bei 0° einwirken. Das Product wurde mit Wasser versetzt und die Nitroverbindung durch Filtration getrennt. Als man das Filtrat nochmals erhitzte und darauf wieder abkühlte, wurde keine weitere Ausscheidung von Nitroproduct beobachtet, woraus hervorgeht, dass

die Zersetzung des Sulphosalzes vollständig gewesen war. Das feste Nitroproduct wurde in Wasser suspendirt, mit kohlensaurem Kalium behandelt und die Mischung der Kalisalze durch fractionirte Krystallisation getrennt Man erhielt 4 Producte: (a) Dibromnitrophenol schmelzend bei 132°, gemengt mit kleinen Quantitäten eines isomeren Körpers (c), schmelzend bei 117,5°, ferner (b) Bromdinitrophenol, schmelzend bei 117° und das Kaliumsalz einer Bromnitrophenolsulphosäure (d). Als man die Einwirkung der Salpetersäure bei gewöhnlicher Lufttemperatur vornahm und dabei eine zu grosse örtliche Erhitzuug durch gelegentliches Eintauchen der Flasche in kaltes Wasser verhinderte, entwich eine grosse Menge Bromdampf. Doch enthielt das Product noch eine reichliche Quantität von Dibromnitrophenol, schmelzend bei 132°; von dem Dinitrobromphenol wurde verhältnissmässig mehr erhalten; ausserdem die gleiche relative Menge des isomeren Dibromnitrophenols, schmelzend bei 117,5° und wenig Bromnitrophenolsulphosäure. — Bei Anwendung stärkerer Salpetersäure (1,42) wurde unter gleichen Bedingungen eine grössere Quantität von Bromdinitrophenol gewonnen. Aber es war nicht möglich, auf diesem Wege das ganze Dibromnitrophenol (Schmelzpunkt 132°) in Bromdinitrophenol umzuwandeln, ohne dabei zugleich mehr oder weniger des letzteren in Trinitrophenol überzuführen.

Nach den Beobachtungen der Vff. wird bei der Einwirkung der Salpetersäure auf dibromphenolparasulphosaures Kalium weniger Wärme frei als bei der Reaction des entsprechenden Chlorproductes. Andererseits wird das Bromsalz bei 0° durch Salpetersäure vollständig zersetzt, während von dem Chlorsalze immer eine gewisse Menge der Zersetzung entgeht; bei dieser Temperatur wird auch eine verhältnissmässig kleine Menge des Dibromnitrophenols durch weitergehende Einwirkung der Salpetersäure in Bromdinitrophenol umgewandelt; weit grösser ist diese Menge bei dem entsprechenden Chlorproducte, was wohl von der grösseren Wärmeentwickelung bei der Reaction herrühren mag. Durch weitere Einwirkung der Salpetersäure mag das Bromdinitrophenol in Trinitrophenol übergeführt werden; das entsprechende Chlorproduct giebt wenig oder kein Trinitrophenol. Hieraus geht hervor, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Dichlor- und die Dibromphenolsulphosäure ganz analoge Producte entstehen; Differenzen zeigen sich nur in dem Grade der Wirkung. Die Vff. beschreiben nun die erhaltenen Producte genauer. a. *Dibromnitrophenol*, $C_6H_2Br_2NO_2OH$ (Schmelzp. 132°). Jedenfalls identisch mit dem *Dibromorthonitrophenol*, welches Brunck (Ztschr. Chem. 1867. 202) durch Einwirkung von Brom auf Orthonitrophenol erhalten hat. Dieser giebt den Schmelzpunkt 141° an und bemerkt, dass der Körper bei wenig höherer Temperatur zersetzt werde. Die Vff. beobachteten, dass der Körper unmittelbar beim Schmelzen unter Ausstossung von Stickoxyd zersetzt wird. Brunck beschreibt zwei Kaliumderivate dieses Phenols, ein wasserfreies, in Büschen von orangelben Nadeln, und ein anderes mit 2 Mol. Wasser in hellgelben Platten krystallisirendes. Auch die Vff. haben 2 Kaliumsalze erhalten, ein wasserfreies in dunkel orangegelben Nadeln und eins mit 2 Mol. Wasser in langen prismatischen Nadeln.

b. *Dinitrobromphenol*, $C_6H_2Br(NO_2)_2OH$ (Schmelzp. 117°). Dies ist das Hauptproduct der Reaction, wenn man Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. anwendet und die Reactionstemperatur etwa 50—80° beträgt; es krystallisirt aus siedendem Wasser, in welchem es nur schwer löslich ist, in kleinen, feinen, meist farblosen Nadeln. Das Kaliumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in glänzenden gelben Nadeln, ziemlich leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser. Das Bariumsalz mit 4—5 Mol. Wasser ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt in kurzen Nadeln von mehr oder weniger dunkel gelber Farbe, welche Verschiedenheiten wohl von dem etwas abweichenden Wassergehalte herrühren mögen. Das Calciumsalz mit 7 Mol. Wasser krystallisirt aus heisser conc. Lösung in glänzenden, dunkel orangegelben, rhombischen Tafeln; aus dem Filtrate hiervon scheiden sich kurze in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln ab. Wenn das erstere Salz in der Lösung erhalten wird, so

wandelt es sich allmälig in das letztere um, welches 8 Mol. Krystallwasser enthält. — In KEKULÉ's Lehrbuch ist ein von LAURENT durch Einwirkung von Brom auf gewöhnliches Dinitrophenol erhaltenes Bromdinitrophenol bei 110° schmelzend beschrieben. Die Vff. haben die Versuche LAURENT's wiederholt und bestätigt, mit der einzigen Ausnahme, dass das von ihnen erhaltene Product bei 117° schmilzt. Das so erhaltene Bromdinitrophenol stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen überein.

c. *Dibromnitrophenol*, $C_6H_2Br_2NO_2OH$ (Schmelzp. 117, 5°). Dieser in geringer Menge erhaltene Körper (s. o.) ist identisch mit dem Producte der directen Einwirkung von Salpetersäure auf gewöhnliches Dibromphenol. Die Vff. schliessen daraus (wie bei dem entsprechenden Dichlornitrophenol, Schmelzp. 125°, C.-Bl. 1872. 167), dass er aus Dibromphenolmetasulphosäure entstanden ist und dass somit die angewandte Phenolsulphosäure doch eine gewisse Menge von Phenolmetasulphosäure enthalten haben muss, ungeachtet der lange fortgesetzten Erhitzung bei ihrer Darstellung. Das Kaliumderivat dieses Körpers krystallisirt in wasserfreien, carmoisinrothen Nadeln von prächtig grünem Metallglanz.

d. *α-Bromnitrophenolsulphosäure*, $C_6H_2BrNO_2OH(SO_3H)$. Das Monokaliumsalz derselben bildet flache gelbe seidenglänzende Nadeln, sehr löslich in heissem, weniger löslich in kaltem Wasser. Das Dikaliumsalz bildet orangerothe, flache, in kaltem und warmem Wasser leicht lösliche Krystalle. *β-Bromnitrophenolsulphosäure* $C_6H_2BrNO_2OH(SO_3H)$. In einem Falle, als man das ganze durch Einwirkung von Salpetersäure bei 0° auf 100 Grm, dibromphenolsulphosaures Kalium erhaltene Nitroproduct in das Kaliumsalz umwandelte, erhielt man einen geringen (ungefähr 2 Grm.) Rückstand auf dem Filter, welcher mit Alkohol ausgewaschen und dann in heissem Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde durch Zusatz von kohlensaurem Kalium dunkelroth, und Kohlensäure wurde frei; durch Abdampfen konnte man glänzende rothe Krystallnadeln gewinnen. Die letzteren gaben in Wasser gelöst auf Zusatz von Essigsäure einen Niederschlag von kleinen gelben Nadeln, welche das Monokaliumsalz einer isomeren Dinitrophenolsulphosäure waren. Man kann verschiedene Annahmen über den Ursprung dieses Körpers machen: entweder entsteht er aus dibromphenolparasulphosaurem Salze, von welchem die isomere α-Verbindung unzweifelhaft abstammt, oder aus dem isomeren dibromphenolmetasulphosaurem Salze, oder er dankt seine Entstehung, was das Wahrscheinlichste der Gegenwart einer geringen Menge von monobromphenolsulphosaurem Kalium. PETERSEN bespricht in seiner Abhandlung über die Constitution der Nitrophenole ist, (C.-Bl. 1871. 383) die Relation zwischen den Schmelzpunkten der correspondirenden Chlor- und Bromverbindungen und gelangte zu dem Schlusse, dass die Schmelzpunkte der ersteren um 3—4° höher liegen als die der letzteren. Er vergleicht LAURENT's Bromdinitrophenol (Schmelzp. 110°) mit einem Chlordinitrophenol, schmelzend bei 114°. FAUST's Versuche und die der Vff. beweisen, dass jenes dem bei 110—111° schmelzenden Chlordinitrophenol entspricht, und oben wurde bereits erwähnt, dass der wahre Schmelzpunkt annäherend 117° ist. PETERSEN nimmt ferner den Schmelzpunkt des Dibromorthonitrophenols zu 141° an, während er nach den Vff. bei 132° liegt. Die vermuthete Beziehung existirt daher nicht, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergiebt:

Derivate des Orthonitrophenols.		*Derivate des Nitrophenols*	
Bromorthonitrophenol	102°	Bromnitrophenol	88°
Chlororthonitrophenol	109°	Chlornitrophenol	86,5°
	—7°		+1,5°
Dibromorthonitrophenol	132°	Dibromnitrophenol	117,5°
Dichlororthonitrophenol	125°	Dichlornitrophenol	121,5°
	+7°		—4,0°
Nitrobromorthonitrophenol	117°	Nitrobromnitrophenol	78°
Nitrochlororthonitrophenol	110,5°	Nitrochlornitrophenol	80,5°
	+6,5°		—2,5°

(Journ. Chem. Soc. [2] **10.** 857).

Ueber die Siedepunkte organischer Körper,

von

F. Burden*; nach einem Berichte von Bertin.

Der Zweck dieser Untersuchung ist, das Gesetz festzustellen, welches die Siedepunkte von Flüssigkeiten als eine Function ihrer chemischen Zusammensetzung erscheinen lässt. Vf. glaubt dieses Gesetz aus der neuen Theorie der Gase ableiten zu können. Diese Theorie setzt voraus, dass die Gase aus Molekülen bestehen, die sich in gerader Linie nach allen Richtungen hin mit einer grossen Geschwindigkeit fortbewegen. Durch die wiederholten Stösse der Gasmoleküle gegen die Wände des einschliessenden Gefässes wird die Spannung erzeugt. Eine der ersten Consequenzen, welche man aus dem Fundamentalprincip dieser Theorie abgeleitet hat, ist die, dass das Product aus dem Volumen des Gases in den Druck, unter welchem es steht, gleich ist einem Drittel der Summe der lebendigen Kräfte seiner Moleküle. Man hat demnach

$$pv = \frac{Mu^2}{3},$$

wo p und v den Druck, resp. das Volumen bedeuten, bezogen auf das Kilogramm und auf den Meter, M dagegen die Masse des Gases und u die mittlere Geschwindigkeit seiner Moleküle ist. Da die Geschwindigkeit u nur von der Temperatur des Gases abhängt, so erkennt man, dass, wenn Temperatur und Masse unverändert bleiben, auch das Product pv unverändert bleibt, was als der analytische Ausdruck für das Mariotte'sche Gesetz zu betrachten ist.

Andererseits wenn v_0 das Volumen eines Gases bei 0° unter dem Drucke p_0 der Atmosphäre ist, so hat man nach bekannten Gesetzen der Physik

$$pv = p_0 v_0 (1 + at) = \frac{p_0 v_0}{273} T,$$

wo T, die absolute Temperatur des Gases, gegeben ist durch

$$T = \frac{1}{a} + t = 273 + t.$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man für die Geschwindigkeit der Bewegung der Moleküle eines Gases bei der Temperatur t

$$u = \sqrt{\frac{3 p_0 v_0 T}{273\, M}}.$$

* Philosoph. Mag. [4] **41.** 528.

In dieser Formel ist $p_0 = 10333$ Kilogrm., d. h. der Druck der Atmosphäre auf 1 Quadratmtr.; v_0 ist in Cmtr. ausgedrückt das Volumen der Masse M des Gases bei 0°: Wenn diese Masse 1 Kilogrm. ist, so hat man

$$M = \frac{1}{g} \text{ und } v_0 = \frac{1}{D},$$

wo D das Gewicht von 1 Cub.-Mtr. des Gases ist. Nimmt man nun als Einheit die Dichte des Wasserstoffes, von dem 1 Cub.-Mtr. 0,0893463 Kilogrm. wiegt, und nennt man δ die Dichte des Gases in Bezug auf Wasserstoff, so wird die Formel

$$u = 111{,}6 \sqrt{\frac{T}{\delta}}$$

Diese Formel gilt ebenso für Dämpfe als für permanente Gase. Die Dichte derselben δ auf Wasserstoff bezogen ergiebt sich unmittelbar aus ihrer Zusammensetzung, da in der modernen Chemie die chemische Formel der Körper immer 2 Volumen Dampf entspricht, so dass δ die Hälfte des Moleculargewichtes ist. Vf. hatte sich zuerst vorgenommen, die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle bei der Siedetemperatur zu bestimmen und würde sich dazu der letzten Formeln haben bedienen müssen; aber er hat sich getäuscht und diejenige genommen, welche keine theoretische Bedeutung mehr hat,

$$u' = 111{,}6 \frac{T}{\sqrt{\delta}}.$$

Die Zahlen, welche er auf diese Weise gefunden hat, bedeuten also nichts; aber ihre Vergleichung hat ihn zu dem sehr merkwürdigen empirischen Gesetze geführt: In den Flüssigkeiten einer und derselben Reihe ist u' nahezu constant. Er muss daraus schliessen, dass bei homologen Körpern die absolute Siedepunktstemperatur proportional der Quadratwurzel aus der Dichtigkeit der Dämpfe ist, d. h.:

$$T = A \sqrt{\delta}.$$

Vf. wendet diese Formel auf verschiedene Reihen von Körpern an, nämlich:

1.	15 Paraffine, C_nH_{2n+2}	A = 51,36
2.	8 Olefine C_nH_{2n}	52,13
3.	6 andere Kohlenwasserstoffe	53,35
4.	6 aromatische Kohlenwasserstoffe . . .	56,10
5—8.	31 einfache oder zusammengesetzte Aether .	51,40
9.	5 Anhydride $C_nH_{2n-2}O_3$	62,67

Diese Untersuchungen umfassen 71 verschiedene Körper, deren Siedetemperaturen annähernd der Formel

$$T = 51{,}5 \sqrt{\delta} \text{ oder}$$
$$t = 51{,}5 \sqrt{\delta} - 273$$

entsprechen. Vf. hat ausserdem noch drei andere Reihen von Körpern: Aldehyde, Alkohole und Säuren untersucht. Aber der für diese gefundene Coëfficient A erwies sich als nicht so constant. Er sucht die Abweichung von seiner Formel durch die Unbestimmtheiten zu erklären, welche noch über gewisse Siedepunkte herrschen, besonders aber durch die Veränderungen, welche die Dampfdichten bei veränderter Temperatur erleiden; allein auch abgesehen hiervon wird es niemals gelingen, die isomeren Körper, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Siedepunkte besitzen, unter das Gesetz zu bringen. (Ann. Chim. Phys. [4] 28. 408).

Kleine Mittheilungen.

Ueber Theerfarben, von E. WALLER. Vf. stellt in Folgendem für die bekanntesten Theerfarben die im Handel gebräuchlichen Namen mit den wissenschaftlichen und, wo es möglich ist, auch mit den Formeln zusammen. Einige der hier aufgeführten Körper sind nicht mehr als Farbstoffe in Gebrauch, entweder weil sie zu theuer sind oder weil der Gebrauch Unbequemlichkeiten bietet. Mehrere Farben, namentlich Schwarz, werden meist auf der zu färbenden Faser selbst erzeugt, indem man dieselbe mit verschiedenen Anilin- und Rosanilinsalzen bedruckt und dann mit Kupfersalzen, Chloraten etc. behandelt. Die meisten als Anilinschwarz bezeichneten Farbstoffe geben tief dunkelgrüne Lösungen.

I. *Farbstoffe, vom Anilin und Toluidin abstammend.*

Roth.

Chlorwasserstoffrosanilin, $C_{40}H_{10}N_3,HCl$, auch Anilinroth, Neuroth, Magenta, Solferin, Fuchsin, Anileïnroth, Roseïn und Azalin genannt.

Essigsaures Rosanilin, $C_{40}H_{19}N_3,HO,C_4H_3O_3$, auch unter denselben Namen bekannt wie das vorige.

Salpetersaures Rosanilin, $C_{40}H_{19}N_3,HO,NO_5$, welches ausserdem auch Rubin und Imperialrubin genannt wird.

Zweifachjodwasserstofftrimethylchrysanilin, $C_{40}H_{14}(C_2H_3)_3N_3,2\,(HOJ)$, gleich Chrysaminroth.

Nitrosophenylin, $C_6H_6N_2O$.

Xylidin, Theerroth, soluble ruby.

Blau und *Violet.*

Chlorwasserstoffmonophenylrosanilin, $C_{40}H_{18}(C_{12}H_5)N_3,HCl$, gleich Rosanilinviolet, Monophenylrosanilinroth u. HOFMANN's Violet.

Chlorwasserstoffdiphenylrosanilin, $C_{40}H_{19}(C_{12}H_5)_2N_3,HCl$, gleich Rosanilinviolet und HOFMANN's Violet.

Triphenylrosanilin, $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3,N_3$, Anilinblau, Rosanilinblau, HOFMANN's Blau, Bleu de Paris, Bleu de Lyon, Bleu de Mulhouse, Bleu de Mexique, Bleu de nuit, Bleu lumière, Bleuine, Azurine u. Nachtblau.

Chlorwasserstofftriphenylrosanilin, $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3,HCl$, unter denselben Namen bekannt wie das vorige.

Essigsaures Triphenylrosanilin, $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3,HO,C_4H_3O_3$, unter denselben Namen bekannt wie das vorige.

Triphenylrosanilindisulphosäure, $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3,4\,SO_3$, gleich Nicholsonblau und soluble blue.

Chlorwasserstoffmonäthylrosanilin, $C_{40}H_{18}(C_{12}H_5)N_3HCl$, gleich HOFMANN's Rothviolet.

Jodwasserstoffäthylrosanilin, $C_{40}H_{18}(C_4H_5)N_3,HJ$, gleich HOFMANN's Rothviolet.

Jodäthyläthylrosanilin, $C_{40}H_{18}(C_4H_5)N_3C_4H_5J$, gleich H.'s Violet.

Chlorwasserstoffdiäthylrosanilin, $C_{40}H_{17}(C_4H_5)_2N_3,HCl$, gleich H.'s Blau.

Jodäthyldiäthylrosanilin, $C_{40}H_{17}(C_4H_5)_2N_3,C_4H_5J$, gleich H.'s Rothviolet und Aethylrosanilinviolet.

Chlorwasserstofftriäthylrosanilin, $C_{40}H_{16}(C_4H_5)_3N_3,HCl$, gleich H.'s Blau.

Jodäthyltriäthylrosanilin, $C_{40}H_{16}(C_4H_5)_3N_3,C_4H_5J$, gleich H.'s Blau u. Aethylrosanilinviolet.

Bromäthyltriäthylrosanilin, $C_{40}H_{16}(C_4H_5)_3N_3,C_4H_5Br$, gleich Brimula.

Chlorwasserstoffmethylrosanilin, $C_{40}H_{18}(C_2H_3)N_3,HCl$.

Jodwasserstoffmethylrosanilin, $C_{40}H_{18}(C_2H_3)N_3,HJ$.

Chlorwasserstoffdimethylrosanilin, $C_{40}H_{17}(C_2H_3)_2N_3,HCl$.

Chlorwasserstofftrimethylrosanilin, $C_{40}H_{16}(C_2H_3)_3N_3,HCl$.

Methylanilin, $C_{12}H_6(C_2H_3)N$, gleich Methylrosanilinviolet und Violet de Paris.

Mauvanilin, $C_{38}H_{17}N_3$.

Voilanil, $C_{36}H_{15}N_3$.

Mauveïn, $C_{54}H_{24}N_4$, gleich Mauve, Anilinpurpur, PERKIN's Violet, Indisin, Analeïn, Harmalin, Violin u. Mauve rosolane.

Chlorwasserstoffmauveïn, $C_{54}H_{24}N_4,HCl$, unter denselben Namen bekannt wie das Mauveïn.

Chlorwasserstoffäthylmauveïn, $C_{54}H_{23}(C_4H_5)N_4,HCl$, gleich Dahlia.

Ditolylrosanilin, $C_{40}H_{17}(C_{14}H_7)_2N_3$, gleich Toluidinblau.

Tritolylrosanilin, $C_{40}H_{16}(C_{14}H_7)_3N_3$.

Reginablau, Opalblau, Reginapurpur, Bleu de Fayolle, Violet de Mulhouse, Britannia Violet, Geranosin, Imperialviolet (Formeln unbekannt).

Grün.

Aldehydgrün, Anilingrün, Viridin, Emeraldin, $C_{40}H_{13}(C_4H_5)N_3,2\,HO$.

Jodgrün, Jodmethylgrün, $C_{40}H_{13}(C_2H_3)_6N_3,2\,HO$.

Jodäthylgrün, PERKIN's Grün (Formel unbekannt).

Gelb.

Chrysanilin, $C_{40}H_{17}N_3$, gleich Phosphin, Anilingelb, Fuchsingelb.

Nitrophenyldiamin, $C_{10}H_6O_6,HCl$.

Chrysotoluidin, $C_{42}H_{20}N_3$.
Zinalin, $C_{40}H_{19}N_2O_{12}$(?)
Dinitroanilin, FIELD's Orange (?) Formel (unbekannt).

Braun.

Havannabraun, Bismarckbraun, Anilinbraun, Napoleonbraun (Formel unbekannt).

Grau.

Anilingrau, Argentin (Formel unbekannt).

Schwarz.

Anilinschwarz (Formel unbekannt).

II. *Farbstoffe, vom Naphtalin und Naphtylhydrat abstammend.*

Roth.

Chloroxynaphtylsäure, $C_{20}H_5ClO_6$, gleich Pseudoalizarin, Naphtylroth, Chloronaphtalinsäure.
Roseonaphtalin, Carminnaphta (Formel unbekannt).

Gelb.

Dinitronaphtalin, $C_{20}H_6(NO_4)_2$, gleich Dinitronaphtal, Naphtalamingelb, Naphtylgelb, Goldgelb Manchestergelb.
Dinitronaphtalinsäure, $C_{20}H_5(NO_4)_2O,HO$, unter denselben Namen bekannt wie das vorige.
Trinitronaphtalinsäure, $C_{20}H_4(NO_4)_3O,HO$.

III. *Farben, von der Carbolsäure abstammend.*

Roth.

Pikraminsäure, $C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2$.
Corallin, $C_{20}H_8O_4$, gleich Päonin.
Corallinamid, $C_{20}H_9NO_2$, gleich Corallin.

Blau.

Isopurpursäure, $C_{12}H_3(NO_4)_2NO_3,2\,Cl$, gleich Pikramindicyanid, Granat.

Grün.

Chloropikrin (Formel unbekannt).

Gelb.

Pikrinsäure, $C_{12}H_2(NO_4)_3O,HO$, gleich Trinitrophenylsäure oder Kohlenstickstoffsäure.
Aurin, $C_{24}H_{12}O_6$, gleich Rosolsäure.

Braun.

Pikrinsaures Ammoniak, $NH_4O,C_{12}H_2(NO_4)_3O$.
Phenylbraun, Rotheïn (Formel unbekannt).
(Chem. N. **27**. 75.)

Scott's Construction der Herdböden für Puddelöfen. Bei der gewöhnlichen Constructionsweise der eisernen Böden der Herde der Puddelöfen muss man, wenn dieselben abgenutzt oder durchgebrannt sind und also erneuert werden müssen, das ganze Gebäu entfernen, also das umgebende Futter abbrechen, und wenn die Fuge zwischen den beiden Hauptplatten der Mitte der Arbeitsthür gegenüber liegt, so werden diese beiden Platten gänzlich unbrauchbar. SCOTT hat sich nun vor Kurzem eine andere Anordnung dieser Böden in England patentiren lassen. Bei einem nach seinem Vorschlage construirten Boden kann man die Mittelplatte von 2 Fuss 2 Zoll Breite und 3 Fuss $6^1/_2$ Zoll Länge, auf welcher fast die ganze Arbeit verrichtet wird, und welche daher den einzigen Theil des Bodens bildet, der öfter erneuert werden muss, im glühenden Zustande wegnehmen und im Laufe einer halben Stunde durch eine andere ersetzen, ohne dass die Ausfütterung des Herdes zerstört, und ohne dass irgend ein anderer Theil des Ofens entfernt wird. Bei der Scott'schen Construction ruht der Herdboden auf vier eisernen Querbalken. Den hinteren Theil desselben bildet eine über die ganze Länge des Ofens sich erstreckende Platte. Diese Hinterplatte ist an der Vorderseite mit einer angegossenen Leiste versehen, welche den anderen Platten zur Auflage dient; die Querbalken haben zur Aufnahme dieser Leiste entsprechende Vertiefungen. Es ist kaum jemals nöthig, die Hinterplatte auszuwechseln, da das Herdfutter und die Rückwand des Ofens darauf ruht. An der Vorderseite des Ofens liegt eine zum Tragen und Festhalten der drei Platten dienende, ebenfalls über die ganze Länge des Ofens sich erstreckende schmale Platte, welche bis auf ihren aufwärts stehenden Rand in die Querbalken eingelassen ist. Die beiden Seitenplatten haben an der Vorder- und Hinterseite je zwei angegossene Zapfen, welche mit den erforderlichen Spielraum für Ausdehnung und Zusammenziehung in Löcher der vorderen Platte und der Leiste der hinteren Platte passen. Die Seitenplatten sind ferner an der Innenseite mit Falzen versehen, auf denen die Mittelplatte gleiten kann. Wenn man diese auswechseln will, braucht man sie nur von unten aufwärts zu stossen und sie dann mit einer Zange durch die Arbeitsthür heraus zu ziehen. In dieser Weise construirte Herdböden werden auf dem Eisenwerk von W. u. T. J. SPARROW u. Co. in Bilston schon seit längerer Zeit mit gutem Erfolge angewendet. (Eng.; Pol. C.-Bl. **27**. 439.)

Acidum trichloroaceticum. Trichloressigsäure, $\Theta_2Cl_3H\Theta_2$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche, rhomboëdrische Krystalle von schwachen eigenthümlichen Geruche und stark saurem Geschmacke. Die conc. Lösung zerstört die Epidermis und zieht Blasen. Die Krystalle schmelzen bei 45° C. und sieden bei 195—198°. Sie ist eine starke Säure, löst Metalle unter Wasserstoffentwickelung, verliert dabei aber Chlor und verwandelt sich in Di- und Monochloressigsäure. Die Salze der Trichloressigsäure sind meist in Wasser leicht löslich, die der Alkalien bei Ueberschuss des Alkalis zerfallen beim gelinden Erwärmen in Chloroform und Carbonate. Die Trichloressigsäure muss sich beim Erwärmen vollständig verflüchtigen, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen klar lösen, die Lösung darf von salpetersaurem Silber nach Zusatz von Salpetersäure nur wenig getrübt werden, nach Zusatz von Alkalilösung und gelindem Erwärmen muss der Geruch des Chloroforms deutlich wahrnehmbar sein. Die Anwendung der Trichloressigsäure in der Medicin basirt auf der Eigenschaft, in Berührung mit Alkalien in gelinder Wärme Chloroform auszugeben, sie kann statt Chloralhydrat da angewandt werden, wo man die Wirkung der Ameisensäure vermeiden will. Zu bemerken ist indess, dass die anästhetischen Wirkungen der Trichloressigsäure denen des Chloralhydrates durch die sehr langsam erfolgende Abspaltung des Chloroforms bedeutend nachstehen, so dass die Trichloressigsäure, wenigstens nach den vorliegenden Erfahrungen, mehr als Sedativum und Säuremittel denn als Anästheticum zu betrachten ist. Man kann sie in wässrigen Lösungen bis zu 4 Grm. pro dosi geben. (Mitth. aus. d. chem. Fabr. von Schering 1873; Pharm. Centralh. **14.** 89.)

Unreines Chloralhydrat, von H. Hager. Es ist in letzterer Zeit das Chloralhydrat der Firma Saame u. Co. in Ludwigshafen besonders als ein neutrales und den Anforderungen der Pharmacopoea Germanica entsprechendes Präparat warm empfohlen worden. Dass dieses Präparat nun ein sehr unreines ist, soll hier constatirt werden. Apotheker Jassoy zu Frankfurt a. M. machte den Vf. auf dieses Chloralhydrat zuerst aufmerksam und sendete ihm eine Probe, um die von ihm vorgenommenen Prüfungen zu wiederholen. Da es vorkommt, dass in einer Fabrik ein Präparat einmal weniger gut ausfällt als die anderen Male, so verschaffte sich Vf. auch durch die Firma Th. Teichgräber eine Portion des Saame'schen Chloralhydrates. Dieses sowohl wie das aus Frankfurt gesendete waren nicht im geringsten verschieden, das eine enthielt dieselben Verunreinigungen wie das andere. Die Prüfung bestand in folgenden Punkten: 1. Die Löslichkeit in Wasser entsprach der Anforderung der Pharmacopoea Germanica. Die Lösung war aber nicht neutral, sondern alkalisch. 2. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung gab mit Silbernitrat eine weisse Trübung. Die nicht saure Lösung, mit Silbernitrat versetzt, giebt sofort eine starke, Anfangs weisse, alsbald aber schwarz werdende Trübung. 3. Beim Verdampfen des Chloralhydrates in einem Platinlöffel hinterblieb ein weisser Rückstand, welcher bei beginnender schwacher Glühhitze sich bräunte. 4. Die wässrige Lösung zersetzte ziemlich schnell Kalihypermanganatlösung. 5. Die wässrige Lösung mit Bohlig'schem Reagens (Sublimatlösung mit einer Spur Kalicarbonatlösung) zersetzt, trübte sich sehr schwach. 6. Der geglühte Verdampfungsrückstand mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und gelöst, dann mit Weingeist versetzt, liess Kalisulphatkrystallchen fallen. Der Verdampfungsrückstand mit Weingeist aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt, liess auf eine Trübung nicht warten. Aus diesem Verhalten des Saame'schen Chloralhydrates ergiebt sich eine Verunreinigung mit Kali, Ameisensäure und unbedeutenden (daher gleichgültigen) Spuren Ammon. Es entspricht also in keiner Weise den Anforderungen der Pharmacopoea Germanica. (Pharm. Centralh. **14.** 137.)

Technische Notizen.

Schwarzer Lackfirniss für Eisen, von Fr. Seeburger. Um einen sehr schönen und dauerhaften Lack zum Ueberziehen von feineren Eisengegenständen zu bereiten, der das Eisen sowohl gegen Rost schützt als auch abgewaschen werden kann, ohne dass er an Glanz einbüsst, schmilzt man gleiche Theile Bernstein in einem u. gleiche Theile Asphalt und Colophonium in einem anderen Gefässe. Sind die letztgenannten Harze aufgelöst, so giesst man unter beständigem Umrühren die Hälfte gereinigtes Leinöl oder Firniss zu. Diese Masse wird dem inzwischen zum völligen Schmelzen gebrachten Bernsteine zugesetzt und durch Umrühren innig zugemischt. Man nimmt alsdann die Masse vom Feuer und verdünnt sie nach und nach mit einer entsprechenden Quantität Terpentinöl. Das Eisen, welches lackirt werden soll, wird zunächst mit Kienruss-Oelfarbe grundirt und nach dem Trocknen des Grundes der Lack aufgesetzt, und zwar giebt man 2—3 Anstriche, wodurch ein sehr gutes Resultat erzielt wird. (Chem.-techn. Repertorium; Pharm. Centralh. **14.** 132.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 18. **Chemisches Central-Blatt.** 30. April 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Pisati, Untersuchungen über die *Constitution der Körper und der chemischen Verbindungen.* (Ber. chem. Ges. 6. 142.)

Edm. J. Mills, Untersuchungen über *Wahlverwandtschaften.* Philosoph. Mag. [4] 44. 506.)

Joulin, Untersuchungen über die *Zersetzung von Salzlösungen.* In einer Reihe von Untersuchungen über den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen hat H. Rose vor 22 Jahren die Art, in welcher alkalische Carbonate auf Metallsalze einwirken, beschrieben: Bei Salzen mit starken Basen (Baryt und Silberoxyd) erhält man reine Carbonate; bei Salzen mit schwachen Basen verdrängt das Wasser, welches wie eine Säure wirkt, im Verhältnisse zu seiner Masse, einen Theil der Kohlensäure und der Niederschlag besteht aus Hydrat und Carbonat in bestimmtem Verhältnisse (sogenannte Hydrocarbonate); mit sehr schwachen Basen (Eisenoxyd, Thonerde) erhält man reines Hydrat. Wenn das Oxyd sich nicht mit Wasser verbindet, so ist seine Entstehung einer geringen Menge freien Alkalis zuzuschreiben, welches in dem alkalischen Carbonate enthalten ist. Rose nimmt endlich an, dass bei grosser Verdünnung auch das borsaure Natron durch Wasser zersetzt wird und erklärt so die Entstehung von Oxyd bei den Reactionen des Borax auf Metallsalze. Vf. hat das Studium dieses Gegenstandes aufgenommen und theilt jetzt seine Resultate mit.

I. *Carbonate.* Es wurden die Producte der Wechselzersetzung untersucht, welche Statt finden, indem man allmälig die Verdünnung der Salze von dem Minimum ihrer Löslichkeit bis auf $^1/_{50000}$ und ihre relativen Mengen von gleichen Aequivalenten an bis zu einem Ueberschusse von 2000 Aequivalenten variirte. Die Metallsalzlösung wurde der Lösung des alkalischen Salzes hinzugesetzt und man schüttelte das Gemenge einige Augenblicke. Das kohlensaure Natron, welches man bei diesen Versuchen anwandte, war durch Glühen von Dicarbonat erhalten worden, und die metallischen Salze waren vollkommen neutral. 1. *Mangansalze.* a. *Gewöhnliche Temperatur.* Bei Anwendung gleicher Aequivalente und gleicher Verdünnung erhielt man bis zu einer Verdünnung von 1:2000 einen Niederschlag von reinem kohlensauren Mangan, darüber hinaus ein Gemenge von Carbonat und Sesquioxyd (welches letztere durch Oxydation des Oxydulhydrates entstanden war), in welchem das Verhältniss des Oxyds mit der Verdünnung continuirlich zunahm. Das Filtrat enthielt Natriumdicarbonat; wenn die Verdünnung sehr stark wird, so bleibt das Sesquioxyd lange Zeit suspendirt und färbt die Flüssigkeit gelbbraun. — Bei Anwendung eines Ueberschusses des einen Reagens wurden folgende Beobachtungen gemacht. Wenn das Natriumcarbonat im Ueberschuss ist, so entsteht selbst bei sehr conc. Lösungen Oxyd und seine relative Menge nimmt mit der des Carbonates zu. Bei einem Ueberschusse von Metallsalz geben conc. Lösungen reines Carbonat; aber von einer gewissen Verdünnung an mengt sich diesem eine Quantität Oxyd bei, welche mit der Verdünnung und der Zahl der Aequivalente des Metallsalzes zunimmt. Derartige Resultate treten auch ein, wenn man die

beiden Salzlösungen durch eine Membran trennt; in diesem Falle findet eine doppelte Dialyse Statt: Auf der Seite des alkalischen Salzes besteht der Niederschlag nur aus Mangansesquioxyd, auf der anderen Seite aus fast reinem Carbonate. — b. *Einfluss der Temperatur.* Bei 0° ist die Menge des Oxyds viel geringer als bei gewöhnlicher Temperatur; selbst bei Anwendung von 40 Aequivalenten alkalischen Carbonats erhält man kaum Spuren von Oxyd. Bei 100° dagegen entsteht bei Anwendung gleicher Aequivalente eine beträchtliche Menge Oxyd u. man muss 3 Aequivalente Metallsalz anwenden, um reines Carbonat zu haben. — 2. *Andere Metallsalze.* Die Versuche wurden noch mit Silber-, Kupfer-, und Quecksilberoxydulsalzen ausgeführt. Hierbei bildeten sich Anfangs immer metallische Carbonate, welche sich mehr oder weniger rasch in Oxyde zersetzten. — Das Resultat der unter 1. und 2. beschriebenen Versuche ist: Alkalische Carbonate und Metallsalze, mögen deren Oxyde Hydrate bilden oder nicht, reagiren im Allgemeinen so auf einander, dass sie Gemenge von Carbonat und Oxyd in unbestimmtem Verhältnisse geben und zwar bei Anwendung überschüssigen Carbonates bei jeder Verbindung, bei Anwendung überschüssigen Metallsalzes aber erst von einer gewissen Verdünnung an. Die Menge des Oxyds nimmt mit der Verdünnung und der Temperatur zu. — 3. *Schnelligkeit der Reaction.* Wenn man bei gleichen Aequivalenten conc. Lösungen von Natriumcarbonat und Mangansulphat das Gemenge sogleich nach der Mischung mit Wasser verdünnt, so erkennt man, dass ein Theil des Niederschlages sich in Sesquioxyd umwandelt, während der auf dem Filter gewaschene Niederschlag, wenn man ihn nachher in der gleichen Menge Wasser vertheilt, unverändert bleibt. Prüft man das Filtrat, so findet man, dass ungefähr $^1/_{10}$ des Salzes sich der unmittelbaren Reaction entzogen hat; die Wechselzersetzung beansprucht daher immer eine gewisse Zeit, um sich zu vollenden. Um dies genauer zu untersuchen, wurde das Metallsalz zum alkalischen Salze hinzugesetzt und das Gemenge eine Minute lang lebhaft geschüttelt; durch eine alkalimetrische Probe bestimmte man die Menge Natroncarbonat, welche unzersetzt geblieben war. Als unmittelbare Reaction wurde diejenige betrachtet, welche sich nach 5—6 Minuten vollzogen hatte. Beim Mischen von Mangansalzen u. Carbonat zu gleichen Aequivalenten und in gleicher Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur erhielt man folgende Resultate:

Verdünnung eines jeden Salzes	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{8000}$
Unmittelbare Reaction; Menge des zersetzten NaO,CO_2	94,00	88,97	59,33	11,97 p. c.

Versuche, bei welchen man dem alkalischen Carbonate verschiedene Mengen Natriumsulphat beigemengt hatte, zeigen, dass dieses Product der Wechselzersetzung ebenfalls auf die Verzögerung der Reaction von Einfluss ist. Dieser Einfluss nimmt mit der Verdünnung bis zu einem Maximum zu, oberhalb dessen er wieder abnimmt; 8 Aequivalente Natriumsulphat haben nicht mehr Einfluss geäussert als 1 Aequivalent:

Verdünnung der Salze	Menge des zersetzten NaO,CO_2 für Mischungen mit NaO,SO_3		
	0 Aequ.	1 Aequ.	8 Aequ.
$^1/_{100}$	88,97	82,25	81,04
$^1/_{1000}$	59,93	44,00	44,00
$^1/_{8000}$	12,00	11,50	44,00

In dem Folgenden sind die Resultate zusammengestellt, welche man nach 1—30tägiger Einwirkung gleicher Aequivalente auf $^1/_{1000}$ verdünnter Lösungen von Natriumcarbonat und Mangansulphat erhalten hat. Diese Resultate sind offenbar als die Producte der vereinigten Wirkung der mit der Zersetzung zunehmenden Verdünnung der Salzlösung und des Einflusses des durch die Reaction entstandenen Natriumsulphates u. Natriumcarbonates anzusehen. Der Verlauf der Reaction wird annähernd durch die Formel $\frac{1}{N^2} - 1 = 13{,}50\, t$ ausgedrückt, in welcher N die Menge des in der Lösung vorhandenen alkalischen Carbonates nach Verlauf der Zeit t bedeutet.

		Tage					
Dauer der Reaction:	Unmittelbar	1	2	4	7	15	30
NaO,CO_2 zersetzt	60,27	78,85	79,88	86,56	87,23	92,67	94,90 p. c.

Als man eines der beiden Salze im Ueberschusse anwandte, wurde Folgendes beobachtet. 1, 10, 50, 75 Aequ. eines Salzes, in der Verdünnung von $^1/_{10}$, wurden mit 1 Aequ. des anderen Salzes gemischt, dessen Verdünnung so berechnet war, dass das Volumen nach der Mischung 242 C.-C. betrug, wobei man als Aequivalent des Natriumcarbonates 0,1 Grm. wählte. Die folgende Tabelle zeigt, dass die unmittelbare Reaction bedeutend mit dem Ueberschusse des einen Salzes abnimmt und dass diese Abnahme bei einem Ueberschusse von 50—75 Aequ. selbst noch nach 24 Stunden Statt hat:

		Menge von MnO,SO_3				Menge von NaO,CO_2			
		1 Aeq.	10 Aeq.	50 Aeq.	75 Aeq.	1 Aeq.	10 Aeq.	50 Aeq.	
NaO,CO_2, zersetzt	unmittelbar	43,80	40,00	4,47	1,23	21,80	1,04	0,00	p. c.
	nach 14 St.	82,37	82,37	83,42	69,21	59,11	43,60	34,70	p. c.

Was den Einfluss der Temperatur betrifft, so wird die Wechselzersetzung bei 0° auffallend verlangsamt und bei 100° ein wenig beschleunigt. Dies genügt nicht, um zu erklären, dass bei einem grossen Ueberschusse von dem alkalischen Salze sich bei 0° kein Oxyd bildet; man muss dies dem bei 0° sehr langsam erfolgenden Einflusse des Natriumcarbonates auf das Metallcarbonat zuschreiben.

II. *Phosphate.* Neutrales Mangansulphat bleibt unter Wasser und unter einer conc. Lösung von saurem Natriumphosphat unverändert; unter neutralem Phosphat erleidet es eine geringe Veränderung und wird unter basischem Phosphat sogleich zersetzt. Dies rührt von dem Streben des alkalischen Salzes her, eine neue Menge Säure aufzunehmen, wodurch sich aus den metallischen Phosphaten Oxyd bildet.

III. *Borate.* Es ist dem Vf. niemals gelungen, den Versuch auszuführen, durch welchen H. Rose die Zersetzung der alkalischen Borate durch Wasser darthun wollte; 2 Grm. Borax, auf $^1/_{5000}$ mit destillirtem Wasser verdünnt, welches nicht die geringste Spur alkalischer Reaction zeigte, vermochten niemals eine schwach angesäuerte Lakmuslösung zu bläuen, welche schon durch 0,001 Grm. Natron gebläut wurde. Das Wasser zersetzt also die alkalischen Borate nicht, aber es ist bekannt, dass es die metallischen Borate, welche durch conc. Lösungen von neutralem oder saurem Natronborat fast gar nicht alterirt werden, leicht in Oxyde verwandelt. Alkalische Borate und Metallsalze in conc. Lösung geben bei Ueberschuss der ersteren reines Metallborat und bei Ueberschuss der letzteren zugleich Oxyd. Dieses Oxyd rührt hier von der Zersetzung des Metallsalzes durch das Wasser her. (C. r. **76.** 558.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

A. Clermont, Ueber die *Trichloressigsäure* und deren Salze. Nachdem Vf. Trichloressigsäure durch Oxydation von Chloralhydrat mittels rauchender Salpetersäure und übermangansauren Kalis dargestellt hat (C.-Bl. 1872. 470), giebt er jetzt Mittheilungen über die Darstellung derselben Säure durch Oxydation von Chloralhydrat mittels conc. Chromsäurelösung. Er beschreibt sodann das Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-, Zink- und Harnstoffsalz der Säure. (C. r. **76.** 774.)

A. Cahours, Ueber neue *Derivate des Propyls.* (Fortsetzung von C.-Bl. 1873. 200.) Wenn man auf Aetzsublimat ein unedles Metall (Quecksilberchlorid) einwirken lässt, so wird bekanntlich durch letzteres das Quecksilber vollständig ausgefällt und in der Lösung vertreten. Auf diesem sehr einfachen Wege kann man sich leicht verschiedene flüchtige Chloride, z. B. Zinnchlorid, Antimonchlorid etc. verschaffen. Nimmt man nun an Stelle des Quecksilberchlorids die Methyl- oder Aethylverbindung dieses Metalls, so erhält man, wie Odling, Buckton, Franckland und Duppa gezeigt haben, die entsprechenden Methyl- resp. Aethylverbindungen unedler Metalle. Die beiden erstgenannten Chemiker haben diese Methode zur Darstellung von Aluminiummethyl und Aluminiumäthyl, die letztgenannten zur Darstellung von Zinkamyl benutzt. Lässt man auf Mercurpropyl Metalle einwirken, welche das Quecksilber ausfällen, z. B. Aluminium und Zink, so erhält man die entsprechenden Propylverbindungen dieser Metalle. Ehe jedoch hierüber Näheres mitgetheilt wird, sind über das *Verhalten des Mercurpropyls* einige Angaben zu machen. Jod wirkt, wie schon früher angegeben, sehr energisch darauf ein. Wendet man 2 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren an, so scheidet sich *Mercurosopropyljodür* in Form prächtiger perlmutterglänzender Krystallschuppen ab, wobei Propyljodür entsteht: $Hg(C_6H_7)_2 + J_2 = Hg(C_6H_7)J + C_6H_7J$. Nimmt man die doppelte Menge Jod, so verschwinden die Krystalle und es bildet sich nur Jodquecksilber: alles Propyl verwandelt sich in Propyljodür: $Hg(C_6H_7)_2 + J_4 = HgJ_2 + 2(C_6H_7J)$. Brom verhält sich ebenso wie Jod und giebt anscheinend dieselben Producte. Wenn man Mercurpropyl mit einer conc. Auflösung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff kocht, so wird Propan frei und die Chlorüre, Bromüre, resp. Jodüre des Mercurosopropyls entstehen in Form glänzender Krystallschuppen:

$$Hg(C_6H_7)_2 + HCl = Hg(C_6H_7)Cl + C_6H_8,$$
$$Hg(C_6H_7)_2 + HBr = Hg(C_6H_7)Br + C_6H_8,$$
$$Hg(C_6H_7)_2 + HJ = Hg(C_6H_7)J + C_6H_8.$$

Durch conc. Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure wird das Mercurpropyl gelöst und man erhält krystallinische Salze in schönen perlmutterglänzenden Blättchen. Eisessig wirkt

in geschlossenen Röhren im Wasserbade rasch ein. Beim Abkühlen erhält man prächtige Tafeln von *Mercurosopropylacetat*. Zugleich entsteht Propan:

$$Hg(C_3H_7)_2 + (C_4H_3O_2)H\}O_2 = (C_4H_3O_2).Hg(C_3H_7)\}O_2 + C_3H_8.$$

In Wasser vertheiltes Silberoxyd verwandelt das Mercurosopropyljodür in *Mercurosopropyloxyd*, welches sich in Wasser löst und demselben stark alkalische Reaction ertheilt. Durch Abdampfen der Lösung erhält man eine klebrige Masse, welche, über Schwefelsäure getrocknet, Krystalle absetzt. Dieses Oxyd giebt mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sogleich krystallinische Flocken von Mercurosopropylchlorür resp. Bromür oder Jodür, welche sich in siedendem Alkohol lösen u. daraus beim Abkühlen als perlmutterglänzende Krystallschuppen wieder abscheiden. Mit conc. Cyanwasserstoffsäure lässt sich die Lösung des Oxyds ohne anscheinende Veränderung mischen. Verdampft man die gemischte Lösung nach einigen Stunden, so scheiden sich ölige Tropfen ab, welche sich leicht in Alkohol lösen. Salpetersäure und Schwefelsäure sättigen das Oxyd und geben gut krystallisirende Salze; das Sulphat besonders bildet grosse stark glänzende Blätter. Arsensäure, Weinsäure und Oxalsäure in wässriger Lösung geben mit dem Oxyd weisse pulverförmige Niederschläge. Diese sind in Wasser wenig löslich, besonders das Oxalat, ziemlich leicht löslich in Alkohol, besonders in warmem, daraus krystallinisch sich abscheidend. Chromsäure giebt mit dem Oxyd ein in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht lösliches Salz, welches sich bei langsamer Abkühlung oder besser bei freiwilliger Verdunstung in Form schöner orangerother Krystalle abscheidet. Diese verschiedenen Salze, zwischen den Fingern zerrieben, ertheilen der Haut einen lang andauernden Geruch.

Zinkpropyl. In seiner oben citirten Mittheilung hat Vf. angegeben, dass, wenn man Zinkspähne auf Mercurpropyl bei 120—130° einwirken lässt, das Quecksilber durch Zink vollständig abgeschieden wird. Um die Zinkverbindung zu isoliren, bringt man den Inhalt der Röhren in eine kleine Retorte, welche mit einer vorher mit Kohlensäure gefüllten und vollkommen trockenen Vorlage verbunden ist. Die Tubulatur der Vorlage ist mit einer gebogenen Röhre zu verbinden, deren äusseres Ende ungefähr 2 oder 3 Mmtr. tief in ein Quecksilberbad taucht. Aus der Flüssigkeit destilliren bis 150° nur wenig Tropfen über. Dann steigt die Temperatur rasch auf 157° und bleibt zwischen diesem Punkte und 162° beständig, bis fast die ganze Flüssigkeit übergegangen ist. Eine neue Rectification giebt ein bis zum letzten Tropfen bei 158—160° siedendes Product. So gereinigt bildet das Zinkpropyl eine farblose, weisse Dämpfe ausstossende und an der Luft unter Entstehung von Zinkoxyd sich entzündende Flüssigkeit. Auch in Chlor entzündet es sich unter Abscheidung von Kohle; hierbei entstehen Chlorwasserstoffsäure und Chlorzink. Durch Wasser und durch verdünnte Säuren wird es heftig zersetzt; im ersteren Falle entsteht Oxydhydrat, im letzteren ein Zinksalz; dabei entweicht Propan. Phosphorchlorür und Arsenchlorür wirken lebhaft auf das Zinkpropyl ein, selbst wenn man durch wasserfreien Aether verdünnt. Es entstehen *Tripropylphosphin* und *Tripropylarsin*. Diese wurden indess in zu geringer Menge erhalten, um näher studirt werden zu können. *Tristannpropyljodür* reagirt langsam auf das Zinkpropyl. Erhält man das Gemenge beider einige Stunden lang in einer geschlossenen Röhre auf der Temperatur des Wasserbades, so vollendet sich die Reaction, wobei sich Jodzink und Tetrastannpropyl bilden:

$$Zn\,(C_3H_7) + Sn(C_3H_7)_3J = ZnJ + Sn(C_3H_7)_4.$$

Diese Verbindung, welche man vollständig abscheidet, wenn man das Product der Reaction mit überschüssiger wässriger Kalilösung behandelt, bildet eine farblose, bewegliche, zugleich ätherartig und stechend riechende Flüssigkeit; spec. Gew. 1,179 bei 14°; Siedep. 222—225°. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie lebhaft angegriffen, wobei krystallisirte Producte entstehen, welche wahrscheinlich das Acetat und das Sulphat des Tristannpropyls sind.

Aluminiumpropyl. Das Mercurpropyl wird durch dünnes Aluminiumblech bei 130° lebhaft angegriffen; das Product ist farblos, siedet bei 248—252° und entzündet sich an der Luft unter Abscheidung von Flocken von Aluminiumoxyd gemischt mit Kohle. Auch in Chlor verbrennt es lebhaft; durch Wasser wird es unter Entstehung gallertartiger Thonerde zersetzt, wobei sich zugleich Propan entwickelt.

Einwirkung von Arsen und metallischen Arsenverbindungen auf Propyljodür. Wenn man ein Gemenge von gepulvertem Arsen und Jodpropyl in geschlossenen Röhren 24 bis 30 Stunden lang auf einer Temperatur von 175—185° erhält, so verschwindet das Arsen allmälig, während sich eine dicke ölige braune Flüssigkeit bildet, deren Menge allmälig zunimmt und welche beim Abkühlen zu einer festen Masse von rothbraunen gekreuzten Prismen erstarrt. Dieses Product zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint in gut ausgebildeten, braunrothen Krystallen. Es ist eine Verbindung von Arsenjodür und Arsenpropyliumjodür: $AsJ_3As(C_3H_7)_4J$. Durch conc. siedende Kalilösung wird es unter Entfärbung gespalten; das Arsenjodür verschwindet, während sich ein Oel abscheidet, welches beim Abkühlen erstarrt. Ueberlässt man die Masse in einer Kohlensäureatmosphäre sich selbst, nimmt dann das Product mit absolutem siedenden Alkohole auf, filtrirt und verdampft, so scheiden sich farblose Prismen von *Arsen-*

propyliumjodür, $As(C_6H_7)_4J$, aus. Jod wird in der erwärmten Lösung dieser Verbindung aufgelöst; durch Abkühlen und Verdampfen scheiden sich daraus schwarzbraune metallisch glänzende Krystalle eines höheren Jodürs aus. Wenn man die Doppelverbindung von Arsenjodür und Arsenpropyliumjodür im krystallisirten Zustande mit festem Kali in einer kleinen Retorte erwärmt, destillirt eine ölige Flüssigkeit über, welche einen sehr unangenehmen, an Triäthylarsin erinnernden Geruch besitzt; dies ist *Arsentripropyl*, $As(C_6H_7)_3$. Dasselbe verbindet sich mit Methyl-, Aethyl-, und Propyljodür zu: $As(C_6H_7)_3(C_2H_3)J$, $As(C_6H_7)_3(C_4H_5)J$, $As(C_6H_7)_4J$. — Wenn man, an Stelle von Arsen, Arsenzink bei 175—185° auf Propyljodür einwirken lässt, so erhält man schöne Krystalle von der Formel $ZnJ, As(C_6H_7)_4J$. Diese Verbindung wird durch Kalilauge gespalten, wobei Arsenpropylium entsteht. — Das Propyljodür reagirt auch auf Arsenkalium und Arsennatrium, und zwar noch energischer als auf die vorgenannten. Man erhält eine braune unangenehm riechende Flüssigkeit von unbeständigem Siedepunkte, welche aus zwei verschiedenen Substanzen zu bestehen scheint; die eine davon entspricht dem Kakodyl und würde demnach Dipropylarsin sein, die andere ist Tripropylarsin. Vf. hat diese Substanzen nicht genauer untersuchen können. (Cr. r. **76**. 748.)

A. Henninger, *Reduction des Erythrits durch Ameisensäure.* Dabei entsteht ein ungesättigter Glykol, $\Theta_4H_6(\Theta H)_2$, welcher eine dickliche, bei 199—200° siedende Flüssigkeit von schwachem Geruche darstellt. Er löst sich in Wasser und fixirt direct Brom. Er bildet ein Diacetat, welches bei 202—203° siedet, und ein Monoformin, bei 190° siedend. — Bei einem eingehenderen Studium der Reduction des Glycerins und des Erythrits durch Ameisensäure bei 220—240° hat Vf. beobachtet, dass die Reaction im zugeschmolzenen Rohre nicht Statt findet, sondern die Ameisensäure dabei einfach zu Kohlenoxyd und Wasser zerfällt. Diese im Anfange auffallend erscheinende Reaction erklärt sich leicht, wenn man erwägt, dass sich, wie Vf. in Gemeinschaft mit Tollens nachgewiesen hat, zuerst das Monoformin des Glycerins bildet, welches bei höherer Temperatur zu Allylalkohol, Wasser und Kohlensäure zerfällt. Erhitzt man nun Ameisensäure und Glycerin im zugeschmolzenen Rohre, so bildet sich wohl bei 100° Monoformin. Dieser Aether wird jedoch bei höherer Temperatur wieder verseift, da das gebildete Wasser nicht hat entweichen können, und bei 220 bis 240° existirt in dem Rohre nur Ameisensäure und Glycerin, welche nicht aufeinander einwirken. Die erstere erleidet einfach die Zersetzung zu Kohlenoxyd und Wasser und man erhält in der That keinen Allylalkohol. (Ber. Chem. Ges. **5**. 1059.)

In Fortsetzung dieser Untersuchungen beschreibt Vf. noch einen *Kohlenwasserstoff*, Θ_4H_6, den er bei der Reduction dieses vieratomigen Alkoholes mittels Ameisensäure erhalten. Destillirt man Erythrit mit seinem 5fachen Gewichte conc. Ameisensäure, so findet gegen 230° Reduction Statt: es geht das Formin des früher erwähnten Glykols, $\Theta_4H_6(\Theta H)_2$, über und es entweicht mit der Kohlensäure der Kohlenwasserstoff Θ_4H_6, den man mittels einer Kältemischung verflüssigen kann. Er stellt eine leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit dar, die sich unter Zischen mit 4 Atomen Brom vereinigt und $\Theta_4H_6Br_4$ erzeugt. Das Bromid krystallisirt in prächtigen weissen abgeplatteten Nadeln oder rhombischen Blättern mit zwei abgestumpften Winkeln u. schmilzt bei 116°; es kann unzersetzt sublimirt werden. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 145; Ber. Chem. Ges. **6**. 70.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

R. E. Smith, Ueber die Geschichte des *Anthracens* und seiner Gewinnung aus dem Theer. (Chem. N. **27**. 114.)

Peter Griess, Ueber die Bildung der *Metanitrobenzoësäure* beim Nitriren der Benzoësäure. Vf. hat schon früher beobachtet, dass die Amidobenzoësäure, welche sich durch Reduction der rohen, nach der Gerland'schen Methode dargestellten Nitrobenzoësäure bildet, oft kleine Mengen von Anthranilsäure beigemengt enthält. Er hatte gleich vermuthet, dass letztere von einer damals noch unbekannten isomeren Nitrobenzoësäure abstamme, welche sich gleichzeitig beim Nitriren mit der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure gebildet hätte. Inzwischen ist die Metanitrobenzoësäure von Beilstein und Kuhlberg dargestellt (C.-Bl. 1872. 355) und es hat sich alsbald erwiesen, dass in der That dieselbe Säure in dem rohen Nitrobenzoësäuregemische vorhanden war. Aus dem rohen Säuregemische zieht man die Metasäure aus, indem man dasselbe wenigstens dreimal mit Wasser auskocht und die Auszüge kochend heiss mit Barytwasser neutralisirt. Es krystallisirt dann orthonitrobenzoësaures Natron, welches gleichzeitig beim Auskochen mit Wasser gelöst worden ist, zum bei Weitem grössten Theile aus. Das Filtrat wird eingedampft und der Ruhe überlassen, wobei sich der Rest des Orthosalzes abscheidet. Nach dem abermaligen Filtriren und Eindampfen zum Syrup erstarrt dieser zu einer krystallinischen Masse von metanitrobenzoësaurem Barium, welches man noch einige Male mit wenig Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Die Eigenschaften dieses Bariumsalzes stimmen mit den von Beilstein u. Kuhlberg angegebenen überein; nur fügt Vf. hinzu, dass er es bei freiwilliger Verdunstung in grossen honiggelben, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln erhielt, wäh-

rend B. u. K. nur von strahlenförmigen Krystallgruppen sprechen; auch letztere Form wurde beobachtet, doch immer nur dann, wenn sich das Salz beim Erkalten der conc. wässrigen Lösung abschied. Es hat die von B. u. K. aufgestellte Formel und krystallisirt mit 3HO. Auch über die freie Säure stimmen des Vf.'s Beobachtungen mit denen von B. u. K. im Allgemeinen überein, nur fand er den Schmelzp. 4° höher, nämlich 145°. Ferner zeigen sich auch hier einige Abweichungen in der Krystallform. Als besonders charakteristisch für die Metanitrobenzoësäure erwähnt Vf. noch ihren intensiv süssen zuckerartigen Geschmack, welcher auch ihren Salzen eigen ist, wogegen die Ortho- und Paranitrobenzoësäure intensiv bitter schmecken. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde die Metanitrobenzoësäure in Anthranilsäure verwandelt, deren Schmelzpunkt 143° war. Was schliesslich die Ausbeute betrifft, so beträgt sie ungefähr 2 p. c. von der der Nitrirung unterworfenen Benzoësäure. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 129.)

Meyer und **Stüber**, Beiträge zur *Kenntniss der aromatischen Amine.* (Ann. Chem. Pharm. **165**. 161; C.-Bl. 1872. 71. 86. 227. 228.)

Dale und **Schorlemmer**, Ueber *Aurin* (Rosolsäure). Diesen durch Behandlung von Phenol mit Schwefelsäure erhaltenen Körper reinigt man, indem man ihn in Alkohol löst, die Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt und den entstandenen krystallinischen Niederschlag durch Kochen mit einer verdünnten Säure zersetzt, worauf man das in freiem Zustande abgeschiedene Aurin aus Essigsäure umkrystallisirt. Das so erhaltene Aurin bildet dann glänzende Nadeln von der Farbe der Chromsäure, hält aber Wasser und Essigsäure hartnäckig zurück und ebenso Salzsäure, wenn es aus dieser herauskrystallisirt war; doch bemerken die Vff., dass das aus chemisch reinem Phenol bereitete Aurin diese Eigenschaft nicht besitzt. Die Analyse ergab Zahlen, welche am besten mit der Formel $C_{21}H_{16}O_3$ übereinstimmen, doch scheint die von den Vff. früher angegebene Formel $C_{20}H_{14}O_3$ mehr Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Bei Behandlung mit schwefliger Säure giebt es eine Verbindung, welche aus 2 Mol. Aurin und 1 Mol. schwefliger Säure zu bestehen scheint; dieselbe ist im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden grün. Ferner erhielten die Vff. Verbindungen mit zweifach schwefligs. Alkalien. Durch Behandlung mit Zinkstaub giebt das Aurin *Leukaurin*, $C_{21}H_{18}O_3$ oder $C_{20}H_{16}O_3$; dieses nimmt durch Einwirkung von Acetylchlorür an Stelle von 3 Wasserstoffatomen 3 Acetyle auf und giebt *Triacetylleukaurin*, analog mit Benzoylchlorür *Tribenzoylleukaurin*. Die Formel des im Handel vorkommenden Aurins ist $C_{21}H_{16}O_3$, während das aus chemisch reinem Phenol dargestellte der Formel $C_{20}H_{14}O_3$ entspricht. (Chem. News **27**. 103; Ber. Chem. Ges. **6**. 203; ausführlichere Mittheil. Ann. Chem. Pharm. **166**. 279.)

Wright und **E. L. Mayer**, Ueber die *Polymeren des Morphins und deren Derivate.* Erhitzt man kurze Zeit salzsaures Morphin mit einer conc. Lösung von Chlorzink, so erhält man eine krystallinische Verbindung beider, aus welcher durch wiederholtes Auflösen das Zinkchlorid fortgeschafft und unverändertes Hydrochlormorphin zurückgelassen wird. Setzt man aber das Erhitzen längere Zeit fort, so entstehen, je nach der angewendeten Temperatur, der Concentration und der Dauer der Operation, die folgenden Körper:

A. *Apomorphin (Tetradimorphin)*	$\Theta_{68}H_{68}N_4\Theta_8,4\,HCl$
B. Eine *Base*, löslich in Aether, die ein nicht krystallisirbares Hydrochlorat giebt	$\Theta_{34}H_{37}ClN_2\Theta_5,2\,HCl$
C. Eine *andere Base*, in Aether unlöslich, polymer mit Apomorphin, deren Hydrochlorat nicht krystallisirbar ist	$\Theta_{136}H_{136}N_8\Theta_6,8\,HCl$
D. *Base*, unlösl. in Aether, Hydrochlorat nicht krystallisirbar	$\Theta_{136}H_{145}ClN_8\Theta_{20},8\,HCl$
E. Ein wahrscheinliches Isomeres mit Apomorphin, oder vielleicht ein unreines Apomorphin.	

Morphin mit Salzsäure behandelt giebt je nach Zeitdauer des Versuches, Temperatur etc. verschiedene Producte. Bei 100° und 5—6 Stunden entstehen die folgenden Verbindungen:

F. $\Theta_{34}H_{39}ClN_2\Theta_6,2\,HCl$	Salzsaures Morphin	$+ HCl$
G. $\Theta_{34}H_{37}ClN_2\Theta_5,2\,HCl$	„ „	$+ HCl - H_2\Theta$
H. $\Theta_{34}H_{36}Cl_2N_2\Theta_4,2\,HCl$	„ „	$2 + HCl - 2H_2\Theta$.

Es scheint demnach, dass die erste Wirkung der Zutritt von Salzsäure ist und dass die Elimination von Wasser erst nachher Statt findet. Die letzte Base ist das Homologe von Matthiessen und Wright's Chlorocodid, und da sie bei Behandlung mit Wasser nicht polymerisirt, sondern wieder Codeïn bildet, so folgern die Untersucher, dass die Basen der obigen drei Salze von nicht polymerisirtem Morphin abstammen und dass somit Morphin die Formel $\Theta_{34}H_{38}N_2\Theta_6$ und nicht $\Theta_{17}H_{19}N\Theta_3$ besitzt. Weitere Einwirkung von Salzsäure erzeugt Apomorphin und gleichzeitig eine „Tetrabase", $\Theta_{136}H_{145}Cl_2N_8\Theta_{24},8\,HCl$. Die Entstehung beider aus den Basen der Verbindungen F und H bezüglich wäre folgenderweise anzudeuten:

$$4\,\Theta_{34}H_{39}ClN_2\Theta_6,2\,HCl = 2\,HCl + \Theta_{136}H_{154}Cl_2N_8\Theta_{24},8\,HCl$$
$$2\,\Theta_{34}H_{36}Cl_2N_2\Theta_4,2\,HCl = 4\,HCl + \Theta_{68}H_{68}N_4\Theta_8,4\,HCl.$$

Die Untersuchungen von Arppe und von Laurent u. Gerhardt über *Sulphomorphid* weisen darauf hin, dass das Endresultat der Einwirkung von Schwefelsäure auf Morphin eine Art von Amid ist. Spätere Versuche liessen es als wahrscheinlich erscheinen, dass die in Rede stehende Substanz eine Tetrabase sei, und dies veranlasste die Untersucher, neue Experimente anzustellen. Verdünnte Schwefelsäure auf Morphin bei 100° einwirken gelassen polymerisirt letzteres und bildet nacheinander *Trimorphin*, $\Theta_{102}H_{114}N_6\Theta_{18}$,6 HCl, homolog mit Tricodeïn; *Tetramorphin*, $\Theta_{136}H_{154}N_8\Theta_{24}$,8HCl, homolog mit Tetracodeïn. Es wird kein Dimorphin gebildet, während unter ähnlichen Umständen leicht *Dicodeïn* entsteht. Mit Salzsäure behandelt giebt Trimorphin eine aus Dimorphinhydrochlorat plus zwei Salzsäure u. minus zwei Wasser bestehende Verbindung, der zu Folge die Formel für Trimorphin Θ_{102} enthalten muss. Tetramorphin wird von Salzsäure beeinflusst. Laurent und Gerhardt's Sulphomorphid ist nichts weiter als schwefelsaures Tetramorphin.

Die in den Arbeiten von Matthiessen und von Wright über Morphin gewonnenen Resultate sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Die Symbole $\overline{M}$, $\overline{M}_2$, $\overline{M}_3$ und $\overline{M}_4$ bedeuten Morphin, (hypothetisches) Dimorphin, Trimorphin und Tetramorphin bezüglich, und $(\overline{M} + H_4)_4$ bezeichnet eine vom Morphin durch Hinzutritt von Wasser abstammende Tetrabase.

Namen der Base.	Ursprung.	Zusammensetzung.
	Monoreihe.	
Morphin	—	$\overline{M}$
F	Morphin und Salzsäure	$\overline{M} + HCl$
G	„ „ „ / „ „ Chlorzink	$\overline{M} + HCl—H_2\Theta$
H	„ „ Salzsäure	$\overline{M} + 2HCl—2H_2\Theta$.
	Direihe.	
Muthmaassl. Dimorphin	—	$\overline{M}_2$
Tetramorphin (Apomorphin)	Morphin und Salzsäure / „ „ Chlorzink / „ „ Phosphors. / „ „ Schwefels.	$\overline{M}_2—4H_2\Theta$.
	Trireihe.	
Trimorphin	Morphin u. Schwefelsäure	$\overline{M}_3$
—	Trimorphin und Salzsäure	$\overline{M}_3 + 2HCl—2H_2\Theta$.
	Tetrareihe.	
Tetramorphin	Morphin u. Schwefelsäure	$\overline{M}_4$
Diapotetramorphin	„ „ Phosphorsäure	$\overline{M}_4—2H_2\Theta$
Octapotetramorphin	„ „ Chlorzink	$\overline{M}_4—8H_2\Theta$
—	„ „ „	$\overline{M}_4+HCl—4H_2\Theta$
—	„ „ Salzsäure	$\overline{M}_4+2HCl$
—	Diapotetramorphin u. Salzs.	$\overline{M}_4+2HCl—4H_2\Theta$
—	Diapotetramorphin und Jodwasserstoffsäure	$\overline{M}_4+2HJ—4H_2\Theta$.
	Tetrahydroreihe.	
Hypothetische Base	—	$(\overline{M}+H_4)_4$
—	Morphin, Jodwasserstoff und Phosphor	$(\overline{M}+H_4)_4+4HJ+4H_2\Theta$
—	Wasser u. vorstehende Base	$(\overline{M}+H_4)_4+2HJ—4H_2\Theta$.
—	Bei fernerer Einwirkung	$(\overline{M}+H_4)_4+HJ—4H_2\Theta$.

(Ber. Chem. Ges. 5. 1109.)

H. Weiske-Proskau, *Ueber die verschiedene Zusammensetzung des Ziegenharns bei rein vegetabilischer und rein animalischer Nahrung.* Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Zusammensetzung des Harns der verschiedenen Thiere der Art durch die Nahrung beeinflusst wird, dass diejenigen, welche sich von Pflanzen nähren, in der Regel einen trüben alkalischen, an Phosphorsäure äusserst armen, dagegen an Kohlensäure reichen Harn produciren, während die Fleisch fressenden Thiere einen klaren, sauren, an Phosphorsäure reichen, dagegen kohlensäurefreien Harn zu liefern pflegen. Es ist aber auch anderentheils von Henneberg, Stohmann, Grouven u. A. gezeigt worden, dass unter gewissen Verhältnissen z. B. beim Rinde in Folge von Weizenstrohfütterung, oder in Folge vollständiger Entziehung der Nahrung, oder während der Saugzeit etc. bedeutende Abweichungen von der Regel Statt finden können, so dass der Harn der Herbivoren Reaction,

Klarheit und Zusammensetzung des Carnivorenharns ganz oder theilweise annimmt, und umgekehrt.

Als Beitrag zu dieser Frage wurde der Harn zweier Ziegen verwendet, welche von einem Wurfe stammten, Anfangs von ganz gleicher Beschaffenheit waren, in Folge verschiedenartiger Ernährung aber bald wesentliche Abweichungen zeigten. Nr. I dieser Thiere war sehr frühzeitig der Milch entwöhnt worden und erhielt bald rein vegetabilische Nahrung in Form von Grünklee und Rübenblättern; Nr. II wurde dagegen $^3/_4$ Jahre lang ausschliesslich mit Milch, von der es ad libitum bekam, ernährt. Von jedem dieser circa 7 Monate alten Thiere wurde der Harn an mehreren Tagen gesammelt und einer näheren Untersuchung unterworfen. Derselbe hatte bei Thier I, welches ausschliesslich vegetabilische Nahrung erhielt, durchweg die normale Beschaffenheit des Herbivorenharns: er war trübe, von deutlich alkalischer Reaction und brauste bei Säurezusatz auf. Bei Thier II, welches ausschliesslich animalische Nahrung erhielt, zeigte sich der Harn dagegen frei von Kohlensäure, war vollkommen klar und reagirte stark sauer, hatte demnach die Beschaffenheit des Carnivorenharns. Der Ziegenharn Nr. I war sehr concentrirt (spec. Gew. 1,058), der von Nr. II dagegen sehr dünn (spec. Gew. 1,011). In 100 C.-C. des Harns von Thier I waren durchschnittlich 11,08 Grm. Trockensubstanz, 5,19 Grm. Asche und 1,11 Grm. N enthalten. Auf Zusatz von Salzsäure bildete sich in demselben erst nach längerer Zeit ein stark gefärbter Niederschlag von Hippursäure. 100 C.-C. Harn lieferten 0,10 Grm. dieses Niederschlages. Bei später eingeführter Wiesenheufütterung entstand auf Salzsäurezusatz in dem Harne sofort ein bedeutender, verhältnissmässig reiner Niederschlag und zwar enthielten in diesem Falle 100 C.-C. Harn 1,80 Grm. Hippursäure. In 100 C.-C. des Harns von Thier II waren durchschnittlich 1,75 Grm. Trockensubstanz, 0,57 Grm. Asche und 0,33 Grm. N enthalten. Auf Zusatz von Salzsäure entstand erst nach längerer Zeit ein sehr geringer Niederschlag (0,024 p. c.), der keine Murexidreaction gab, also frei von Harnsäure war. Die Analyse der stark alkalisch reagirenden Harnasche lieferte folgendes Ergebniss:

Harnsäure von			Harnasche von		
	Thier I (vegetabil. Nahrung).	Thier II (animal. Nahrung).		Thier I (vegetabil. Nahrung).	Thier II (animal. Nahrung).
Kali	34,91 p. c.	42,83 p. c.	Schwefels.	16,89 p. c.	3,02
Natron	22,48	14,05	Phosphors.	Spur	22,22
Kalk	0,77	0,98	Chlor	13,85	20,67
Magnesia	3,28	0,61		102,67	104,38
Eisenoxyd	Spur	Spur	O ab für Cl	3,01	4,66
Kohlens.	10,40	vacat			
Kiesels.	0,59	vacat		99,67	99,72

Die Verschiedenheit beider Harnaschen ist aus obiger Analyse deutlich zu ersehen. Vor Allem ergiebt sich, dass in Folge der animalischen Nahrung der Harn von Ziege II eine bedeutende Menge phosphorsaurer Salze enthielt, während sich in dem des mit Pflanzen gefütterten Thieres I nur Spuren desselben vorfanden, dafür aber kohlensaure u. schwefelsaure Salze reichlich vorhanden waren. (Zeitschr. f. Biologie **8.** 246.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. Bert, Weitere Untersuchungen über den Einfluss des *barometrischen Druckes auf die Lebenserscheinungen*. Vf. hat in Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen die giftige Wirkung, welche der Sauerstoff bei höherem Drucke äussert, genauer erforscht. Die vorliegende Mittheilung bringt Näheres über die zur Vergiftung nöthige Menge und über die Erscheinungen, welche während der Vergiftung eintreten. Er fasst seine Resultate in folgende Sätze zusammen: 1. der Sauerstoff verhält sich wie ein rasch tödtendes Gift, wenn seine Menge im arteriellen Blute ungefähr auf 35 C.-C. für 100 C.-C. Blut steigt. 2. Die Vergiftung tritt unter Convulsionen ein, ähnlich wie bei der Vergiftung mit Strychnin oder Phenylsäure oder bei der Epilepsie; 3. die Vergiftungserscheinungen werden durch Chloroform gemildert und rühren von einem abnormen Zustande der Nervencentren her; 4. sie sind von einer beträchtlichen Abnahme der Körpertemperatur begleitet. (C. r. **76.** 443.) In einer folgenden Note theilt Vf. noch weitere Versuche über das verschiedene Verhalten einzelner Thiere bei hohem Drucke bis zur Vergiftung und nach derselben mit. (C. r. **76.** 578.)

7. Analytische Chemie.

M. Boymond, Ueber die *Bestimmung des Harnstoffes*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **17.** 193.)

Schützenberger und **Risler**, *Volumetrische Bestimmung des Kupfers*. Die Methode

gründet sich auf die Reduction ammoniakalischer Kupferlösungen durch mit Kalk neutralisirtes hydroschwefligsaures Natrium. Alle anderen Metalle, welche das Hydrosulphit reducirt, müssen vorher aus der Lösung entfernt werden. Die Operation wird in einem Kolben in der Kochhitze und im Wasserstoffstrome ausgeführt, um die Oxydation des gebildeten Oxyduls durch Luft zu verhüten. Man lässt, nachdem die ammoniakalische Kupferlösung (aus der sauren durch Uebersättigen mit festem Ammoniakcarbonate erhalten) einige Zeit gekocht, das Hydrosulphit bis zur völligen Entfärbung zufliessen. Ist dieser Punkt eingetreten, so genügen 2 weitere Zehntel Cub.-Ctmr., um der Flüssigkeit eine gelbliche Färbung zu geben. (Abscheidung von metallischem Kupfer. Die letztere Reaction gilt als Controllprobe; die Methode ergiebt gute Resultate. (Bull. soc. chim. Par. **19**. 147; Ber. Chem. Ges. **6**. 71.)

P. Schützenberger und **Ch. Risler**, *Bestimmung des freien und gelösten Sauerstoffes* durch eine titrirte Lösung von hydroschwefligsaurem Natron. Eine ausführliche Beschreibung des schon früher veröffentlichten Verfahrens (vgl. Schützenberger u. Gerardin C.-Bl. 1872. 726). Darstellung des Reagens; Titrestellung desselben und Ausführung der Bestimmung. (Bull. soc. chim. Par. **19**. 152.)

G. Sire, Apparat zur *volumetrischen Bestimmung des Silbers* mit constantem Niveau. (Ann. Chim. Phys. **4**. 28. 108; Pol. J. **207**. 203.)

Walt. N. Hartley, Zur *volumetrischen Bestimmung der Säuren*. Vf. schlägt vor, die Natronlösung zum Titriren von Säuren durch Auflösen eines Stückes Natrium in Alkohol und nachheriges Verdünnen mit Wasser herzustellen; er giebt an, damit genauere Resultate erhalten zu haben als unter Anwendung von kohlensaurem Natron. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 123.)

Wolc. Gibbs, Ueber die *quantitative Bestimmung von Chrom* und die *Trennung des Chroms von Uran*. Rose empfiehlt zur Trennung des Chroms vom Uran die Methode von Berzelius, welche darin besteht, die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul zu fällen und mit einer verdünnten Lösung des Salzes auszuwaschen. Das gefällte Chromat ist voluminös, von braunrother Farbe, wenn die Lösung in der Kälte vorgenommen worden war. Vf. hat gefunden, dass man bessere Resultate erhält, wenn man bei Siedehitze fällt, wodurch das Chromat in krystallinischem Zustande in lebhaft scharlachrother Farbe abgeschieden wird. Es lässt sich dann mit grösster Leichtigkeit waschen und in der bekannten Weise glühen. Es ist durchaus nöthig, dass hierbei das Quecksilbersalz vollkommen frei von salpetriger Säure ist. Durch ein Uebersehen dieser Vorsichtsmaassregel wurde Vf. früher (C.-Bl. 1865. 405) zu der irrthümlichen Angabe verleitet, dass man heisse Lösungen vermeiden müsse, weil sonst leicht etwas Chromsäure zu Chromoxyd reducirt würde. Diese Reduction ist nicht eine Folge der höheren Temperatur, sondern rührt nur von der Anwesenheit salpetriger Säure her. Man kann dies leicht vermeiden, wenn man das Quecksilber in verdünnter Salpetersäure auflöst, welche man durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom vollständig von salpetriger Säure befreit hat, und das Salz mehrmals umkrystallisirt. — Zur Abscheidung der Chromsäure aus ihren Lösungen wird empfohlen, dieselbe durch Bleiacetat zu fällen und das erhaltene Bleichromat zu wägen. Vf. hat gefunden, dass es trotz aller angewandten Vorsichtsmaassregeln und Kunstgriffe niemals gelingt, das Filtrat von dem Bleisalze klar zu bekommen, indem immer etwas von dem Niederschlage mit durch das Filter geht. — Dagegen hat ihm die Fällung durch Bariumsalz gute Resultate ergeben. Am besten ist es, Bariumacetat anzuwenden, in der Siedehitze zu fällen, eine geringe Menge starken Alkohols hinzuzusetzen u. mit alkoholhaltigem Wasser auszuwaschen. Das Waschwasser braucht nicht mehr als $^1/_{12}$ Volumen Alkohol zu enthalten. Der Chromatniederschlag darf nicht eher auf das Filter gebracht werden, bis er sich vollständig abgesetzt hat und die darüberstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Man kann den Niederschlag glühen. Zwar wird eine kleine Menge Chromsäure durch die Kohle des Filters reducirt, doch ist dieser Fehler so gering, dass man ihn vernachlässigen kann.

Nachdem Vf. alle Bedingungen, welche zur vollkommenen Ausfällung der Chromsäure eingehalten werden müssen, festgestellt, hat er die Methoden zur *quantitativen Trennung von Uran* geprüft. Die Fällung mit siedendem salpetersauren Quecksilberoxydul gab sehr gut stimmende Resultate. Doch ist diese nur anwendbar, wenn in der Flüssigkeit Chlor und Schwefelsäure fehlen oder höchstens in sehr geringen Mengen vorhanden sind und ausserdem, wenn die Lösung frei von anderen Säuren ist, welche, wie z. B. die Phosphorsäure, mit dem Quecksilberoxydul ein unlösliches Salz geben. Ist Chlor, Schwefelsäure etc. vorhanden, so wird folgendes Verfahren mit Vortheil angewendet werden können. Man erhitzt die Lösung einige Minuten lang mit einem kleinen Ueberschusse von Natronhydrat zum Sieden, filtrirt den Niederschlag von Uranoxydnatron und wäscht ihn mit heissem, wenig Natron enthaltendem Wasser, bis das Filtrat mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen Niederschlag mehr giebt. Der Uranniederschlag wird dann in Salzsäure gelöst und das Uran nach bekannter Methode bestimmt. Im Filtrate ist alles Chrom als CrO_4Na_2 enthalten. Nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure kann man die Chromsäure durch Kochen mit salpetrigsaurem Kali oder Natron reduciren und das Chromoxyd durch Ammoniak in be-

kannter Weise fällen. Ein alkalisches Nitrit ist ein besseres Reductionsmittel als Alkohol, da das Chromoxyd hierdurch unmittelbar ausgefällt wird.

Es bleibt nun noch der Fall übrig, wo Chrom- und Uranoxyd nebeneinander in Lösung sind. Man fügt einen geringen Ueberschuss von Natronhydrat hinzu u. erhitzt zum Sieden. Zur heissen Flüssigkeit setzt man Bromwasser. Dadurch wird das Chromoxyd rasch zu Chromsäure oxydirt, welche als CrO_4Na_2 in Lösung geht, während das Uranoxydnatron mit wenig chromsaurem Uranoxyd ungelöst bleibt. Nach dem Waschen mit heissem Wasser, welches etwas Natronhydrat enthält, löst man den dunkel orangegelben Niederschlag in heisser Salpetersäure, kocht einige Minuten, um jede Spur von salpetriger Säure zu verjagen, fügt salpetersaures Quecksilberoxydul hinzu, und lässt den geringen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul absetzen. Dieser wird nach dem Filtriren mit dem aus der ersten Lösung erhaltenen Chromoxyd zusammen geglüht. Das Filtrat von letzterem ist frei von Uran. Wiederholte Versuche, das Uran durch Fällen mit phosphors. Natron und Wägen des Pyrophosphates zu bestimmen, haben keine befriedigenden Resultate gegeben. Uebrigens bemerkt hierbei Vf., dass der gelatinöse Niederschlag des Phosphates pulverig wird und leicht ausgewaschen werden kann, wenn man ihn vorher eintrocknet. (Sill. Amer. Journ. [3] **4.** 110.)

Wolc. Gibbs, Bestimmung der *Magnesia als Pyrophosphat.* Zur Ausfällung der Magnesia findet Vf. es vortheilhaft, nicht das gewöhnliche phosphorsaure Natron, sondern das phosphors. Natronammoniak anzuwenden und die conc. Lösung vorher zum Sieden zu erhitzen. (Sill. Americ. Journ. [3] **5.** 114.)

Wolc. Gibbs, Ueber die *Bestimmung des Kobaltes.* Die ausserordentliche Beständigkeit des Kobaltid-Cyankaliums, $Co_2Cy_{12}K_6$, macht es möglich, das Kobalt in dieser Form von mehreren anderen Metallen zu trennen. Wöhler schlug zuerst vor, das Doppelcyanid durch salpetersaures Quecksilberoxydul zu fällen und das Kobalt schliesslich als Metall zu bestimmen. Vf. findet es besonders vortheilhaft, aus heisser Lösung zu fällen und dann einige Minuten lang mit Quecksilberoxyd zu kochen, um vollständig jede Spur von freier Salpetersäure zu beseitigen. Man erhält dann das Quecksilbersalz als krystallinischen Niederschlag, welcher sich sehr leicht auswaschen lässt. (Sill. Americ. Journ. [3] **5.** 115.)

T. T. Morrell, Ueber die *Bestimmung des Schwefels in Stabeisen und Stahl.* Man pflegt hierbei gewöhnlich so zu verfahren, dass man das Metall in Schwefelsäure oder Salzsäure auflöst und das dabei entwickelte Schwefelwasserstoffgas in die Lösung eines Metallsalzes leitet und dann aus der Menge des erhaltenen Schwefelmetalles den Schwefelgehalt der Probe berechnet. Vf. benutzt als Salzlösung eine ammoniakalische Lösung von Cadmiumoxyd oder auch eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte wässrige Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd. Das niedergeschlagene Schwefelcadmium wird bei 100° getrocknet und gewogen. Der mit dem Schwefelwasserstoffe gleichzeitig sich entwickelnde Phosphorwasserstoff bringt in der Cadmiumlösung keinen Niederschlag hervor. Die Gegenwart von Ammoniaksalz verhindert auch die Abscheidung von kohlensaurem Cadmiumoxyd durch die Kohlensäure der Luft, welche man nach Beendigung der Gasentwickelung durchsaugt. Zum Auswaschen des Niederschlages bedient man sich eines Wassers, welches abnehmende Quantitäten von Ammoniak enthält. (Amer. Chem. **3.** 180.)

S. W. Johnson, Ueber *Stickstoffbestimmung mittels Natronkalks.* Vf. theilt Versuche mit, bei denen er an Stelle des in bekannter Weise dargestellten Natronkalkes solchen angewendet hat, der durch Mischen von scharf geglühtem kohlens. Natron und pulverig gelöschtem und gleichfalls trocknem Kalke bereitet war. Die Versuche ergaben die Brauchbarkeit dieser Mischung zu dem genannten Zwecke. (Americ. Chem. **3.** 161.)

Mohr, Ueber die *Härtebestimmung des Quellenwassers.* Bemerkung gegen A. Wagner, C.-Bl. 1872. 234. (N. Rep. Pharm. **22.** 164.)

Ueber die Transformationswärme,

von

J. Moutier.

Ein Körper kann bei derselben Temperatur unter zwei verschiedenen Zuständen erscheinen, welche *M* und *M'* heissen mögen. Um aus dem Zustande *M* in den Zustand *M'* überzugehen, absorbirt 1 Kilogrm. des Körpers eine Wärmemenge *Q*, welche die Transformationswärme heissen mag. Nimmt man an, dass der Körper in den beiden Zuständen *M* und *M'* verdampfen kann und dass die Spannungen der Dämpfe *p* und *p'* bei derselben Temperatur ungleich sind, so kommt es darauf an,

eine Relation zwischen der Transformationswärme Q und den Dampfspannungen p und p' zu bestimmen. Seien u und u' die specifischen Volumina der Körper in den Zuständen M und M', v und v' die specifischen Volumina der aus M und M' entstandenen Dämpfe und L und L' die Verdampfungswärme.

Denken wir nun folgende Reihe von Operationen bei unveränderter Temperatur.

1. Der Körper geht aus dem Znstande M in den Zustand M' über unter einem constanten Drucke von ω; er absorbirt dabei die Wärme Q. Die durch die äussere Arbeit verbrauchte Wärme ist $A\omega\,(u'-u)$, wenn A das calorische Aequivalent der Arbeit ist; die für die innere Arbeit aufgewendete Wärme ist $Q-A\omega\,(u'-u)$.

2. Der Körper M' wird in gesättigte Dämpfe verwandelt. Die für die äussere Arbeit aufgewendete Wärme ist $Ap'\,(v'-u')$; die für die innere Arbeit verbrauchte Wärme ist $L'-Ap'\,(v'-u')$.

3. Man ändert das Volumen des Dampfes, indem man die Temperatur constant erhält; so dass der Druck gleich p wird; die innere Arbeit verbraucht eine Wärmemenge q.

4. Man verdichtet den Dampf unter constantem Drucke p; der Körper kommt auf seinen Anfangszustand M zurück. Die dabei entwickelte Wärme ist L; der Theil dieser Wärme, welcher der inneren Arbeit entspricht, ist $L-Ap\,(v-u)$. Der Kreis ist vollendet, die Variation der inneren Wärme ist Null:

$$Q-A\omega\,(u'-u)+L'-Ap'\,(v'-u')+q-[L-Ap\,(v-u)]=0,$$
$$(1)\qquad Q=L-L'+A\omega\,(u'-u)+Ap'\,(v'-u')-Ap\,(v-u)-q.$$

Wenn man die Volumen u und u' vernachlässigt, wenn man annimmt, dass die innere Arbeit bei der Umwandlung, welche der Dampf während der zweiten Absorption erleidet, unmerklich sei, und wenn man überdies annimmt, dass der Dampf dem Mariotte'schen Gesetze folge:

$$(2)\qquad p\,v=p'\,v'$$

so hat man im Allgemeinen die hinreichend genäherte Relation:

$$(3)\qquad Q=L-L',$$

d. h. die Transformationswärme ist gleich der Differenz der Verdampfungswärme. Nennt man T die absolute Temperatur, so hat man nach dem Carnot'schen Gesetze

$$(4)\qquad L=AT\,(v-u)\frac{dp'}{dT},\quad L'=AT\,(v'-u')\frac{dp'}{dT}.$$

Berücksichtigt man die Relation (2) und vernachlässigt man u und u' gegen v und v', so erhält man einen anderen Ausdruck für Q:

$$(5)\qquad Q-AT\,vp\,\frac{d}{dT}\,log.\left(\frac{p}{p'}\right).$$

Es mögen nun diese Formeln auf einige Beispiele angewendet werden.

Lösung. — Man habe 1 Kilogrm. Wasser und ein Gewicht eines Salzes, welches hinreichend ist, um eine bei der Temperatur T gesättigte Lösung zu erhalten. Das reine Wasser hat eine Dampfspannung p; die gesättigte Lösung hat eine Dampfspannung p'. Die Menge der durch die Auflösung des Salzes im Wasser absorbirten Wärme ist durch die vorstehenden Gleichungen gegeben. Die Relation (5) wurde zuerst von Kirchhoff aufgestellt.

Schmelzung. — Wir besitzen durch Regnault eine Reihe von Beobachtungen, welche zu dem Zwecke ausgeführt wurden, um zu entscheiden, ob der flüssige oder feste Zustand der Körper einen Einfluss auf die elastische Kraft der Dämpfe ausübt, welche im Vacuum bei derselben Temperatur entstehen. Folgendes ist die Schlussfolgerung aus dem Regnault'schen Versuche: „Man ist daher genöthigt anzunehmen, dass die Molecularkräfte, welche das Erstarren einer Substanz bestimmen, keinen nachweisbaren Einfluss auf die Spannung seines Dampfes im Vacuum ausüben; oder genauer gesagt, wenn ein Einfluss dieser Art existirt, so sind die Veränderungen, welche er hervorbringt, so gering, dass sie durch die Versuche nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden können.“ Man muss übrigens hinzufügen, dass das Essig-

säurehydrat hiervon eine Ausnahme macht; REGNAULT erklärt dies durch Unreinheit der Säure.

Sehen wir zu, welches die Consequenzen der hier entwickelten Theorie für diesen Fall sind. Da es sich hier um sehr kleine Differenzen handelt, so gehen wir von der genauen Formel (1) aus. Nehmen wir an, dass die Dampfspannungen in beiden Zuständen gleich seien, also $p = p'$, dann ist $v = v'$, $q = 0$, und wenn man die Gleichung (4) berücksichtigt, so hat man

$$Q = (u'-u)A(T\frac{dp}{dT} + \omega - p).$$

Nehmen wir z. B. das Schmelzen von Eis bei 0° unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke. Der Körper M entspricht dem Eis bei 0°, der Körper M' dem flüssigen Wasser bei 0°. Das Eis absorbirt beim Schmelzen Wärme, also ist Q positiv, $u'-u$ negativ, die Parenthese positiv, also ist die Annahme $p = p'$ unstatthaft. Es besitzen hiernach bei der Temperatur 0° Eis und flüssiges Wasser verschiedene Dampfspannungen. Der Unterschied zwischen beiden ist sehr klein; die angenäherte Formel (5) zeigt dies leicht. Der Ausdruck $ATpv$ ist im Vergleiche mit Q sehr beträchtlich, so dass p und p' sehr wenig differiren. Dieses Resultat steht durchaus nicht in Uebereinstimmung mit dem 2. Theile der Regnault'schen Schlussfolgerung.

Allotropie. — Nach den Untersuchungen von TROOST u. HAUTEFEUILLE (C.-Bl. 1873. 188) hat der gewöhnliche Phosphor bei 360° eine Dampfspannung gleich 3,2 Atmosphären. Dieser Dampf setzt unter längerer Einwirkung von Wärme rothen Phosphor ab und die Transformation erreicht ihr Ende, wenn die Dampfspannung den Minimalwerth von 0,6 Atmosphären angenommen hat. Nimmt man an, dass der gewöhnliche Phosphor dem ersten Zustande M und der rothe Phosphor dem zweiten Zustande M' entspricht, so hat man

$$T = 273 + 360,\ p = 3{,}2 \text{ Atm.},\ p' = 0{,}6 \text{ Atm.};$$

nach TROST und HAUTEFEUILLE bei 440°, oder $T = 273 + 440$, $p = 7{,}5$ Atm. $p' = 1{,}75$ Atm. Das Gewicht eines Liters Phosphordampf, welcher nach 240stündiger Erhitzung auf 360° dampfförmig geblieben ist, ist 1,4 Grm.; das spec. Gewicht des Dampfes des rothen Phosphors bei dieser Temperatur ist daher

$$v' = \frac{1\ Mc}{1{,}4}.$$

Wenn man diese letzten Versuchsresultate in die Formel (5) einführt und dabei die Gleichung (2) berücksichtigt, so erhält man als angenäherten Ausdruck für die Transformationswärme des gewöhnlichen Phosphors in rothen

$$Q = -17{,}5.$$

Hiernach entwickelt der weisse Phosphor, wie dies FAVRE kurze Zeit nach der Schroetter'schen Entdeckung dargethan hat, beim Uebergang in den amorphen Zustand Wärme. Nach einem Versuche von HITTORF bringt die Umwandlung des flüssigen gewöhnlichen Phosphors bei 280° eine rasche Temperaturerhöhung bis auf 370° hervor. Wenn man mit c die specifische Wärme des Phosphors, dessen Temperatur sich in der Weise steigert, benennt, so hat man $c \times 90 = 17{,}5$, woraus sich $c = 0{,}19$ ergiebt, eine Zahl, die von der durch REGNAULT bestimmten specifischen Wärme des Phosphors wenig abweicht. (C. r. 76. 365.)

Kleine Mittheilungen.

Nachweis arsenhaltiger Farben auf Tapeten und Papier, von H. Hager. Vf. verfährt zu diesem Zwecke in folgender Weise: Ein Stück der Tapeten oder Papiere tränkt man mit einer conc. Lösung von Natronsalpeter in einem Gemische von gleichen Volumen Weingeist und Wasser, und lässt trocknen. Auf einer flachen Porcellanschale zündet man das getrocknete Stück der Tapete an. Gewöhnlich verbrennt es nicht mit Flamme, sondern verglimmt. Die Asche übergiesst man darauf mit etwas Wasser, setzt mehrere Tropfen Kalilauge zu, so dass eine stark alkalische Reaction entsteht, kocht einmal auf und filtrirt. Das mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachte Filtrat versetzt man nach und nach mit übermangansaurem Kali so lange, als unter Erwärmen Entfärbung oder Veränderung der rothen Farbe in eine gelbbräunliche stattfindet und endlich ein geringer Ueberschuss der Chamäleonlösung vorhanden ist. Wird die Flüssigkeit durch diese Operation trübe, so filtrirt man. Nach dem Erkalten und nach Zusatz von mehr verdünnter Schwefelsäure giebt man ein Stück reines Zink hinzu und verschliesst das Kölbchen mit einem zweimal gespaltenen Kork; in den einen Spalt wird ein mit Silbersalpeterlösung, in den anderen ein mit Bleiessig betupfter Streifen Pergamentpapier eingeklemmt. Ist Arsen vorhanden, so wird sich das Silberpapier bald schwärzen. Das Bleipapier dient nur als Controlle der Abwesenheit von Schwefelwasserstoff. Die Behandlung mit Chamäleon ist nach Hager ganz unerlässlich. Geschieht sie nicht, so stellt sich stets, wenn auch etwas spät, eine Schwärzung des Silberpapiers und eine schwache Bräunung des Bleipapiers ein, trotzdem die Tapete kein Arsen enthält. (Pharm. Centralh. 13. 145.)

Die Reaction des Cholesterins mit Schwefelsäure und Chloroform modificirt E. Salkowski derart, dass er zu dem im Chloroform gelösten Cholesterin Schwefelsäure hinzufügt. Die Lösung behält Tage lang ihre blutrothe bis purpurrothe Farbe, während die unter dem Chloroform stehende Schwefelsäure eine stark grüne Fluorescenz zeigt. Die rothe Lösung wird schon durch einen Minimalzusatz von Wasser entfärbt. (Medicin. C.-Bl. 1872. Nr. 5.)

Ueber die erregenden Salze, deren sich Voisin und Dronier für ihre Volta'schen Batterien mit doppelt-chromsaurem Kali bedienen; Bericht von du Moncel. Schon im November 1871 hatte Chutaux im Hinblick auf die Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung einer in bestimmten Verhältnissen dargestellten und immerhin schwer zu transportirenden Flüssigkeit im Gefolge haben kann, darnach getrachtet, sich ein festes doppelt-chromsaures Salz zu verschaffen, welches unter solchen Bedingungen angesäuert ist, dass man behufs der Präparirung der erregenden Flüssigkeit nur eine genügende Quantität dieses Salzes in das Wasser zu werfen braucht. Er erreichte diese Absicht bis zu einem gewissen Grade, indem er ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Wasser, Schwefelsäure und doppelt-chromsaurem Kali erhitzte und beinahe bis zur Trockne abdampfte.

Voisin und Dronier (in Paris, 41 rue Saint-Fargeau) dagegen gelangten, indem sie die Frage vom Gesichtspunkte der chemischen Aequivalente aus behandelten, und die in die Zusammensetzung ihres erregenden Salzes eintretenden Producte so combinirten, dass der Sauerstoff der Chromsäure vollständig verwerthet wird, zu weit befriedigenderen Resultaten, wie man aus dem Ergebniss der Versuche, worüber jetzt berichtet werden soll, schliessen kann.

Ursprünglich waren es viererlei Salze, welche Voisin und Dronier dem Berichterstatter zustellten; aber nach reiflicher Prüfung, insbesondere nach den Versuchen, deren Resultate dieser ihnen mittheilte, hielten sie sich an ein einziges dieser Salze, welches gegenwärtig ihr stehender Fabricationsartikel und durch folgende Formel zu bezeichnen ist:

$$NaO,SO_3 + 7(SO_3,HO) + KO,2\,CrO_3.$$

Dieses Salz enthält, wie man aus vorstehender Formel ersieht, schwefelsaures Natron, welches bei dem die Elektricität erregenden chemischen Vorgange gar keine oder höchstens eine sehr unbedeutende Rolle spielt, dessen Gegenwart aber nothwendig ist, um mit dem doppelt-chromsauren Salze und der Schwefelsäure eine jener festen Verbindungen von Schwefelsäure und Chromsäure zu erzeugen, welche von Gay-Lussac entdeckt wurden u. allein die unmittelbare Lösung der Aufgabe liefern können, welche Voisin und Dronier sich gestellt hatten. Das schwefelsaure Natron kann in der That gewissermassen als ein Säureträger betrachtet werden, und wenn es in festem Zustande mit 7 Aequivalenten Schwefelsäure und 1 Aequivalent doppelt-chromsaurem Kali in Verbindung getreten ist, so spaltet sich das Product in Berührung mit Wasser; die Schwefelsäure u. Chromsäure werden dann frei, wie wenn die Lösung direct mit Schwefelsäure bereitet worden wäre. Wie man aus der Zusammensetzungs-Formel dieses Salzes ersieht, enthält dasselbe die Anzahl von Schwefelsäure-Aequivalenten, welche nöthig ist, um allen nutzbaren Sauerstoff der Chromsäure verwenden zu können, so dass man nach gänzlicher Erschöpfung der Säule ein schwefelsaures Doppelsalz von Kali und Chrom hat, welches nicht Chromalaun ist, weil die Oxydationsstufe des Chroms, welche sich alsdann an der negativen Elektrode bildet, Chromoxydul und nicht Chromoxyd ist. In der That wird die Flüssigkeit, nachdem die Batterie eine gewisse Zeit lang in Thätigkeit war, Anfangs grünlich, dann mehr u. mehr blau, ohne violette Chromalaunkrystalle abzusetzen, und die Kohlen-

platten zeigen sich nie mit einer Chromsalzablagerung überzogen. VOISIN und DRONIER sind der Ansicht, dass nach der Darstellung ihres Salzes dessen Formel wird:

$$(KO,2SO_3) + (NaO,2SO_3) + 2(CrO_3,2SO_3) + 7HO.$$

Die von ihnen für die Lösung dieser Salze angegebenen Verhältnisse sind 20 Grm. Salz auf 100 Grm. Wasser, wornach also $^1/_5$ Gewichtstheil des Salzes auf 1 Gewichtstheil Wasser kommt. Somit sind die verschiedenen constituirenden Elemente dieser Lösung darin in folgenden Verhältnissen repräsentirt;

Wasser	83,33
Schwefelsäure	9,83
doppelt-chromsaures Kali .	4,50
schwefelsaures Natron . .	2,33
	99,99

Je nach den verlangten Leistungen der Säule müssen jedoch diese Verhältnisse variiren. Für mehr oder weniger lang andauernde Wirkungen empfiehlt es sich, nicht allzu salzreiche Lösungen anzuwenden; denn die mittlere elektromotorische Kraft wird, wie sich der Berichterstatter selbst überzeugt hat, dadurch nicht erhöht. und nach den Untersuchungen von VOISIN u. DRONIER ist der Zinkverbrauch und die Schwächung der Bichromatlösung bei starken Lösungen in einer gegebenen Zeit beträchtlicher, als bei schwachen. Verlangt man jedoch von der Säule eine energische unmittelbare Thätigkeit, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die an doppelt-chromsaurem Kali u. an Säure reichhaltigsten Lösungen die wirksamsten sind, wie der Berichterstatter durch directe Versuche constatirt hat. Man könnte vielleicht diese mit einander in Widerspruch stehenden Wirkungen der Thätigkeit des Chromalaunes zuschreiben, welcher von dem Zeitpunkt an, wo seine polarisirende Wirkung auftritt, hinsichtlich der Entwickelung der elektromotorischen Kraft kräftig und in dem nämlichen Sinne wie das Bichromat wirken kann. In der That kann der Chromalaun selbst eine elektromotorische Kraft entwickeln, welche derjenigen des Daniell'schen Elementes in den ersten Momenten seiner Thätigkeit sehr nahe kommt, und diese Kraft resultirt aus der theilweisen Desoxydation des im Chromalaun als Sulphat enthaltenen Chromoxydes oder aus der Umwandlung des schwefels. Chromoxydes in schwefelsaures Chromoxyd-Kali. Aus dieser doppelten Reaction folgt nun, dass, nachdem das Bichromat seine erste Wirkung hervorgebracht hat, was in den ersten Momenten der Thätigkeit der Säule der Fall ist, letztere in nahezu unveränderlichem Zustande bleibt, ob sie Anfangs mit einer grösseren oder geringeren Quantität doppelt-chromsauren Kalis beschickt worden sein mag; es wird nur im einen Falle eine grössere Consumtion von Bichromat stattgefunden haben, als im anderen, eine Consumtion, welche im ersten Augenblicke eine grössere elektrische Wirkung und daher einen grösseren Zinkverbrauch zur Folge gehabt haben wird. Wenn ferner die Lösung, wie diejenigen von VOISIN und DRONIER, mit Rücksicht auf eine bessere Verwerthung des Sauerstoffes der Chromsäure zusammengesetzt ist, so ist es leicht zu begreifen, dass man in den Rückständen derselben nach Verlauf einer gegebenen Zeit mehr doppelt-chromsaures Kali wiederfinden muss, als in einer Lösung, worin der Sauerstoff der Chromsäure rascher absorbirt wird. Aus den zahlreichen Versuchen, welche der Berichterstatter mit der Chromsalzbatterie angestellt hat, geht hervor, dass die Chutaux'sche Sandbatterie mit der Salzlösung von VOISIN und DRONIER nach einmonatlichem Gebrauche eine grössere elektromotorische Kraft entwickelt und zugleich eine constantere Wirkung zeigt, als mit der angesäuerten Lösung von doppelt-chromsaurem Kali, obgleich diese reichhaltiger an Bichromat und Schwefelsäure ist. Der Werth der elektromotorischen Kraft einer Chutaux'schen Sandbatterie mit der Lösung von VOISIN und DRONIER kann durch 1,97 dargestellt werden, die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Batterie = 1 gesetzt; und der mittlere Widerstand entspricht ungefähr 900 Mtr. Telegraphendraht von 4 Mmtr. Dicke, für einen Widerstand des Schliessungsbogens von 12 Kilomtr. per Element. Mit einem derartigen Widerstand des Schliessungsbogens und unter der Voraussetung, dass die Säule mit Flüssigkeit gut versorgt wird, d. h. mit einem Ausfluss von 64 C.-Cmtrn. per Tag, bleibt die Intensität und die elektromotorische Kraft derselben bei geschlossener Kette neun Tage hintereinander constant; dieses ist ein sehr schönes Resultat. Wenn die Flüssigkeiten viermal nach einander durch die Batterie passiren, was wegen der nützlichen Wirkung des Chromalaunes ohne nachtheilige Folgen geschehen kann, so sind die Unterhaltungskosten einer solchen Batterie zu 1 Fr. 28 Cent. per Element anzunehmen, und zwar für eine intermittirende Arbeit, welche einen Schluss der Kette von nur 6 Stunden per Tag bedingt, und einen Schliessungsbogen, welcher einen Widerstand von 12 Kilomtrn. per Element repräsentirt; in diesem Preise ist die Ausgabe für Zink mit 36 Cent. inbegriffen. Handelt es sich aber um eine bedeutendere Arbeit und um eine Kette von geringem Widerstande, so kann der Kostenaufwand bis auf 4 Fr. 26 Cent. sich steigern, wobei derjenige des Zinkes mit 58 Cent. figurirt. Der Zinkverbrauch beläuft sich, selbst wenn die Säule nicht in Function ist, im Minimum auf 200 Grm. per Jahr, und es ist die Lösung von VOISIN und DRONIER, welche am wenigsten Zink consumirt. Das Verfahren von VOISIN und DRONIER bei Bereitung ihres Salzes ist folgendes. Zuerst lösen sie unter Erwärmung das schwefelsaure Natron in der Schwefelsäure auf, und setzen dann das doppelt-chromsaure Kali langsam zu. Beim Erkalten erstarrt die Masse; bevor sie jedoch erkaltet, wird sie in Formen gegossen, welche so angeordnet sind, dass der Inhalt leicht herausgenommen werden kann. Die Masse wird sodann in kleine Stücke zertheilt oder pulverisirt, wornach sie eine

mehr oder minder intensive zinnoberrothe Farbe besitzt. Diese Darstellung erfordert jedoch gewisse Kunstgriffe und speciell chemische Bekanntschaft mit derlei Producten, ohne welche ein guter Erfolg nicht zu erzielen ist. In der That erhält man sehr oft statt eines festen Salzes einen syrupartigen Brei, dessen Zusammensetzung niemals homogen ist, und welcher nicht die im Vorhergehenden erwähnten Vortheile in sich vereinigt. Der Berichterstatter bemerkt schliesslich noch, dass die Säule mit doppelt-chromsaurem Kali vier Systeme chemischer Reactionen, welche in demselben Sinne wirken, und ein fünftes leider ziemlich energisches, in entgegengesetztem Sinne wirkendes System in sich vereinigt. Letzteres ist dasjenige, aus welchem die Bildung von Chromalaun an der negativen Elektrode resultirt, und zwar in Folge der Oxydation (auf Kosten der Chromsäure) des an dieser Elektrode abgelagerten Chromoxyduls und seiner Verbindung als Chromoxyd mit der Schwefelsäure und dem aus dem doppelt-chromsauren Kali frei gewordenen schwefelsauren Kali. Die vier anderen Reactionen sind: 1. die Oxydation des Zinkes; 2. die Reduction des Bichromats durch den in Folge dieser Oxydation frei gewordenen Wasserstoff; 3. die Umwandlung des schwefelsauren Chromoxydes in schwefelsaures Chromoxydul; 4. das theilweise Freiwerden des schwefelsauren Kalis. Man begreift sonach, warum die Wirkungen dieser Säule so complicirt und manchmal sogar einander widersprechend sind. (Pol. J. **207.** 483.)

Technische Notizen.

Einfaches Verfahren zur Bereitung von Zinnchlorid in Färbereien, von Bronner. Das Zinnchlorid, sogen. festes Chlorzinn der Färbereien und Zeugdruckereien, kommt selten in krystallisirter Form, sondern meist in weissen, krystallinischen, mehr oder weniger festen Massen im Handel vor. Es findet namentlich zu Scharlach auf Wolle vielfache Anwendung. Nur in wenigen Fällen ist es aber ganz rein; namentlich enthält es häufig geringe Massen Eisen und fast immer wechselnde Quantitäten Chlornatrium (Kochsalz). Ein Eisengehalt ist, wo es sich um sehr empfindliche Farben, wie Scharlach oder Rosa handelt, positiv nachtheilig. Da es aber kein einfaches, für die Hand des Färbers geeignetes Mittel zur Beseitigung eines Eisengehaltes giebt, so bleibt nichts Anderes übrig, als eben ein eisenfreies Präparat anzuwenden. Die andere Verunreinigung, das Chlornatrium, obgleich durchaus nicht positiv schädlich, stört doch immer, weil man seine Menge nicht kennt. In der That wechselt der Gehalt der käuflichen Zinnchloridsorten sehr bedeutend; es finden sich solche, die 5, solche, die 20 und sogar noch mehr Procent Chlornatrium enthalten. Ein äusseres Kriterium der grösseren oder geringeren Reinheit des Präparates giebt es nicht, und eine quantitative Analyse ist zu umständlich und passt nicht für die Hände selbst desjenigen Färbers, dem die erforderlichen Kenntnisse nicht abgehen. Es erscheint daher zweckmässig, dass der Färber das Zinnchlorid selbst bereite, und Vf. giebt zu diesem Zwecke in Nachstehendem eine sehr einfache, leicht ausführbare Methode. Man benutzt hierzu das gewöhnliche sogen. Zinnsalz, das ja ebenfalls in der Färberei angewendet wird und dessen Verunreinigungen sehr leicht zu erkennen sind, da dasselbe in krystallisirtem Zustande im Handel vorkommt und ihm nur ähnlich krystallisirende Substanzen beigemengt werden können. Das Zinnsalz heisst mit wissenschaftlichem Namen Zinnchlorür und unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung vom Zinnchlorid durch einen geringeren Gehalt an Chlor. Während nämlich das wasserfreie Zinnchlorid aus 45 p. c. Zinn und 55 p. c. Chlor besteht, enthält das wasserfreie Zinnchlorür 62 p. c. Zinn und 38 p. c. Chlor. Es muss daher dem Zinnchlorür, um es in Zinnchlorid zu verwandeln, Chlor zugefügt werden. Gasförmiges Chlor passt nun aber nicht für die Werkstätte, wohl aber chlorsaures Kali und Salzsäure. Man verschafft sich nun ein reines Zinnsalz. Die Reinheit eines solchen zu constatiren, bedarf man nur zweier Reagentien, nämlich einer Lösung von Ferridcyankalium (rothem Blutlaugensalze) und einer solchen von Chlorbarium (salzsaurem Baryt). Bringt man nämlich eine mit reiner Salzsäure schwach angesäuerte Lösung von Zinnsalz mit einer Lösung von Ferridcyankalium zusammen, so entsteht ein weisser Niederschlag; ist das Präparat jedoch eisenhaltig, so wird der Niederschlag mehr oder weniger stark bläulich gefärbt, in Folge der Bildung von Turnbull's Blau. Betrügerischer Weise werden dem Zinnsalze beigemischt Bittersalz, Zinkvitriol oder Glaubersalz. Diese 3 Salze sind schwefelsaure Salze u. bringen in mit Salzsäure angesäuerter Lösung, mit einer Lösung von Chlorbarium zusammengebracht, einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor. Entsteht nun in der Lösung des Zinnsalzes auf Zusatz von Chlorbarium ein solcher Niederschlag, so ist anzunehmen, dass das Zinnsalz mit einem schwefelsauren Salze vermischt ist; welches der drei obengenannten Salze dieses ist, darüber zu entscheiden, ist Sache eines Chemikers; für vorliegenden Zweck ist es gleichgültig. Entsteht nur ein schwacher Niederschlag oder nur eine Trübung, so beweist dies noch nicht die betrügerische Beimengung eines solchen Salzes, sondern es kann auch die bei der Zinnsalzbereitung verwendete Salzsäure etwas schwefelsäurehaltig gewesen sein. Man verwendet also am besten ein solches Zinnsalz, das mit Ferridcyankalium einen weissen Niederschlag hervorbringt. Man bringt dieses reine Zinnsalz in eine Porcellanschale, übergiesst es mit seinem gleichen Gewichte reiner rauchender Salzsäure und setzt etwa das vierfache Gewicht kochenden Wassers hinzu. Wenn man nun die heisse Lösung unter lebhaftem Umrühren mit kleinen Men-

gen chlorsauren Kalis vermischt, so geht das Zinnchlorür sehr leicht und ohne jede Chlorentwickelung in Chlorid über. Auf das Pfund reines und ganz trocknes Zinnsalz braucht man höchstens 90 Grm. chlorsaures Kali; ist aber das Präparat feucht und durch die Einwirkung der Luft schon theilweise verändert, so ist entsprechend weniger erforderlich. Man hört mit dem Zusetzen des chlorsauren Kalis auf, sobald die Anfangs farblose Flüssigkeit sich gelb färbt und ein Geruch nach Chlor sich bemerkbar macht. Da die Flüssigkeit sich bei diesem Vorgange beträchtlich erwärmt, so ist, wenn man nicht mit ganz kleinen Quantitäten arbeitet, keine äussere Erwärmung nöthig, jedenfalls ist aber die Wärme eines Wasserbades völlig hinreichend. Sollte der kleine Chlorüberschuss bis zum Erkalten der Lösung nicht ganz abgedunstet sein, so lässt er sich durch eine ganz kleine Menge Zinnsalzlösung leicht wegnehmen. Man hat nun eine Zinnchloridlösung, welche theoretisch 578 Grm. wasserfreies Zinnchlorid oder 773 Grm. krystallisirtes Zinnchlorid in Rechnung nimmt. Der Gehalt der Lösung an Chlorkalium schadet bei keiner Verwendung derselben. Hat man wenig Wasser genommen, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil des in der Lösung enthaltenen Doppelsalzes aus Zinnchlorid und Chlorkalium (dem sogen. Pinksalze entsprechend) heraus. (Gewerbebl. aus Württemberg 1873. 148.)

Ein Lösungsfass für Chlorkalk. Die Anwendung des Chlorkalkes zum Bleichen der Wäsche erfordert die vorherige Auflösung desselben in Wasser. Es dürfen in dieser Auflösung durchaus keine Knöllchen enthalten sein; gerathen dieselben nämlich in die Falten des Zeuges, ohne wieder herausgespült zu werden, so geben sie Anlass zu Löchern. Das einfache Verrühren des Chlorkalkes mit Wasser bringt denselben nicht genügend zur Vertheilung und wird bei etwas grösseren Mengen umständlich, da man wiederholt abgiessen und wieder von Neuem Wasser zuschütten muss, um den wirksamen Bestandtheil möglichst herauszuziehen. Zur Vertheilung des Chlorkalks erweist sich sehr förderlich ein feines Messingsieb mit einem hölzernen Verreiber. Man stellt das Sieb in einen Zuber Wasser, so dass das Wasser 2 Finger breit über das Netz steht, dann wirft man eine Hand voll Chlorkalk auf und verreibt denselben mit der Holzkeule. Er dringt fast vollständig durch das Netz durch; feste harte Körperchen, Steinchen entfernt man. Hat das Wasser viel Chlorkalk aufgenommen, so lässt sich eine weitere Menge desselben nicht mehr durch das Sieb verreiben, man muss dann frisches Wasser nehmen. Die so gewonnene Lösung mit dem feinen Kalkpulver giesst man in ein Fass (im Kleinen für den Haushalt kann man jedes unbrauchbar gewordene Weinfässchen nehmen; ein Fässchen aus Steingut würde gestatten, die Lösung längere Zeit aufzubewahren, ohne dass sie sich verändern kann). Man füllt das Fass nicht ganz bis oben, setzt dann den Spund auf und wälzt das Fass eine Zeitlang hin und her, wodurch die weitere Auflösung des pulverigen Kalkes befördert wird. Dann stellt man das Fass zur Ruhe, das Kalkpulver setzt sich zu Boden und mittels eines Hahnes kann die darüberstehende Lösung abgezapft werden. Der Absatz kann längere Zeit im Fasse bleiben, und weiterhin noch durch Wasser ausgelaugt werden; seine Entfernung wird erst nöthig, wenn es aus dem Fasse trüb zu fliessen beginnt. Das Messingsieb muss gleich nach dem Gebrauche mit Wasser gereinigt und dann getrocknet werden. (Pol. Notizbl. **28**. 140.)

Gelb auf mit Anilinfarben gefärbtem Wollengarne. Die Anilinfarben werden bekanntlich durch Zinkstaub weggeätzt, während das sogen. Xanthin der reducirenden Wirkung widersteht. So kann man auch mit Anilinfarben gefärbte Wollengarne und -Stoffe gelb drucken, indem man folgende Masse aufdruckt. 40 Grm. Xanthin werden in 500 Grm. Wasser gelöst, andererseits in 500 Grm. Wasser 250 Grm. Zinkstaub eingerührt und 30 Grm. zweifach-schwefligsaures Natron gelöst und beide Lösungen gemischt. Nach dem Drucke wird die Waare in Papier eingebunden u. gedämpft. (Reimann's Färberztg.; Pol. C.-Bl. **27**. 468.)

Ein Universalstativ, von R. Muencke. Dieses Gestell enthält Röhrenhalter, Retortenhalter, Glühringe, Lampenhalter etc. in einer solchen Weise angeordnet und befestigt, dass die einzelnen Theile leicht in jede beliebige Stellung gebracht werden können. Das Institut für mechanische Arbeiten von Warmbrunn, Quilitz u. Co., Berlin, Rosenthalerstr. 40, hält von diesen Stativen ein grösseres Lager. (Pharm. Centralh. **14**. 133.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 19. **Chemisches Central-Blatt.** 7. Mai 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Violette, Beobachtung in Bezug auf eine Beobachtung von GERNEZ über die *Krystallisation übersättigter Salzlösungen.* (C. r. **76.** 713.)

E. Marchand, Messung der *chemischen Wirkung des Sonnenlichtes.* (C. r. **76.** 762.)

Tacchini, Ueber einige Punkte in der von FAYE aufgestellten Theorie zur *Erklärung der Sonnenflecken.* (C. r. **76.** 826.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber das *Spectrum der Borsäure.* (C. r. **76.** 833.)

Faye, Ueber einige Punkte in der *Theorie der Sonnenstürme.* (C. r. **76.** 733.)

Secchi, Vertheilung der *Protuberanzen* um die Sonnenscheibe und *Beobachtung von Flecken.* (C. r. **76.** 691.)

Becquerel, Ueber die *elektrocapillaren Säulen.* (C. r. **76.** 845.)

A. Boillot, Ueber die Erzeugung *dunkler elektrischer Entladungen* und deren Anwendung. An seine früheren Mittheilungen (C.-Bl. 1872. 546, 1873. 162) anschliessend, giebt Vf. Weiteres über die beste Construction eines Apparates zu genanntem Zwecke an. Man nimmt 3 Glasröhren, eine kleine von 3 Mmtr. innerem Durchmesser und 35 Cmtr. Länge, eine mittlere von 8 Mmtr. Durchmesser und eine weitere von 12 Mmtr. Durchmesser und gleicher Länge wie die erste. Die kleine Röhre wird mit gepulverter Retortenkohle gefüllt, dann an ihren beiden Enden zugeschmolzen, wobei man in das eine Ende einen Platindraht, der mit der Kohle in Berührung stehen muss, einschmilzt. Diese Röhre wird in die mittlere hineingeschoben, durch welche der Platindraht geht. Durch diese mittlere Röhre hindurch wird das Gas geleitet. Endlich schiebt man die weiteste Röhre darüber hinweg und füllt den cylindrischen Raum zwischen dieser und der mittleren Röhre ebenfalls mit gepulverter Retortenkohle aus. Ein zweiter Platindraht, dem ersteren entgegengesetzt, steht mit dieser letzteren Kohle in leitender Verbindung und wird durch Wachs befestigt. Verbindet man die beiden Platindrähte mit den Polen einer Inductionsspirale, welche durch einige Bunsen'sche Elemente in Thätigkeit gesetzt wird, so findet eine reichliche elektrische Ausströmung ohne Lichtentwickelung Statt. Durch diese Röhre lassen sich grosse Mengen *Ozon* bereiten. Vf. giebt an, dass er Luft bis zu einem Gehalte von 50 Mgrm. im Liter ozonisirt habe. Er hat die Röhre auch noch zu anderen Zwecken angewendet. *Schwefeldampf* gab in Berührung mit Sauerstoff ohne Anwendung von Elektricität schweflige Säure mit sehr wenig Schwefelsäure; mit Elektricität dagegen eine sehr beträchtliche Menge Schwefelsäure. Als man den Schwefeldampf mit Wasserstoff mischte, blieb derselbe ohne Elektricität unverändert, nach Anwendung der elektrischen Entladung aber trat sofort Schwefelwasserstoff auf. Dieses Resultat hat Vf. schon früher unter Anwendung von elektrischen Funken erhalten. Endlich wurde auch Cyangas mit Wasserstoff gemengt in die Röhre gebracht und der elektrischen Wirkung ausgesetzt, worüber nächstens berichtet werden soll. (C. r. **76.** 628.)

In Fortsetzung dieser Untersuchungen hat Vf. zunächst nochmals die günstigsten Verhältnisse des oben beschriebenen Apparates festzustellen gesucht. Er fand dieselben durch folgende Dimensionen gegeben: Länge der Entladungen 34 Ctmtr., äusserer Durchmesser der weiten Röhre 9 Mmtr., der mittleren Röhre 6 Mmtr., der kleinen Röhre 3 Mmtr. Als Kohle wendet man am besten genügend fein pulverisirte Retortenkohle an; Graphit giebt beinahe dieselben Resultate. Den Gasen giebt man eine solche Geschwindigkeit, dass ungefähr 2 Blasen in der Secunde durchgehen; die Temperatur ist 13—14°. Vf. beschreibt dann Versuche, die er mit dem Apparate vorgenommen hat, um Luft und Sauerstoff zu ozonisiren, wobei er die Menge des entstandenen Ozons bestimmte. Dabei erhielt er bei Anwendung von Luft im Durchschnitte etwa 3 Mal so viel Ozon als bei Anwendung von reinem Sauerstoffe für die gleiche Menge Sauerstoffgas berechnet. (C. r. **76**. 869.)

3. Anorganische Chemie.

G. Seelhorst, Darstellung von *Leuchtsteinen* (Phosphoren). (Pol. J. **207**. 220.)

De Vrij, Ueber die Einwirkung von *Aether auf die Jodüre*. Mit Bezug auf die Notiz von Ferrière (C.-Bl. 1872. 658) theilt Vf. Beobachtungen mit, welche darthun, dass reiner Aether nicht in der dort angegebenen Weise wirkt. (Journ. Pharm. Chim. [4] **16**. 408.)

Magnes-Lahens spricht sich über denselben Gegenstand in ähnlichem Sinne aus. Seine aus früheren Beobachtungen gezogenen Schlüsse sind folgende: Reiner Aether zersetzt Jodkalium nicht. Aether, welcher dem zerstreuten Lichte oder dem directen Sonnenlichte ausgesetzt war, wird rasch sauer; er zersetzt dann das Jodkalium. Die Zersetzung dieses Salzes wird durch Essigsäure bewirkt, welche in dem Aether entstanden ist. Jodkaliumstärkepapier ist ein sehr empfindliches Reagens für die geringste Spur von Essigsäure im Aether. (Journ. Pharm. Chim. [4] **17**. 116.)

C. Rammelsberg, Ueber die *reducirende Wirkung der phosphorigen u. unterphosphorigen Säure*. Ein Molekül phosphorige Säure reducirt bei Anwendung von überschüssigem salpetersauren Silber ein Molekül des letzteren, während Wasserstoff frei wird:

$$H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + HNO_2 + Ag + H.$$

1 Mol. unterphosphorigsaures Barium mit überschüssigem salpeters. Silber giebt 5 Ag und mit schwefelsaurem Silber 5,5 Ag. Unter Annahme von 6 Ag hat man folgende Gleichung:

$$H_4BaP_2O_4 + 6\,AgNO_3 + 4\,H_2O = 2\,H_3PO_4 + 4\,HNO_3 + BaN_2O_6 + 6\,Ag + 2\,H.$$

Das Reductionsvermögen der Moleküle H_3PO_3 und H_3PO_2 scheint sich wie 1:3 zu verhalten. — Ueberschüssige phosphorige Säure entfärbt die Lösung von Kupferoxydulsalzen unter Abscheidung von Kupferoxydul. Ist das Kupfersalz im Ueberschusse, so wird nach kurzem Kochen metallisches Kupfer abgeschieden und zwar reduciren 3 At. P 1 At. Cu: $3\,H_3PO_3 + CuSO_4 + 3\,H_2O = 3\,H_3PO_4 + H_2SO_4\ Cu + 4\,H$. Phosphorsaures Barium bleibt beim Kochen mit Kupferlösung unverändert; wird freie Schwefelsäure zugefügt, so wird eine sehr geringe Menge Metall reducirt. — Unterphosphorigsäure wirkt auf überschüssige Lösung von schwefelsaurem Kupfer nur beim Sieden reducirend. Vf. fand das Verhältniss Ba : Cu = 1:2. Folglich muss Wasserstoff entwickelt werden. Wird aber freie Schwefelsäure zugefügt, so beginnt die Reaction unterhalb 100° und die Menge des abgeschiedenen Metalles ist halb so gross:

$$H_4BaP_2O_4 \text{ mit } 2\,CuSO_4 \text{ und } 4\,H_2O \text{ geben } 2\,Cu + 4\,H,$$
$$H_4BaP_2O_4 \text{ mit } CuSO_4 \text{ und } 7\,H_2O \text{ geben } Cu + 6\,H.$$

Unterphosphorigsaures Natrium mit überschüssigem Kupfersalze giebt Na : Cu = 1:1, allein die Lösung muss in fortdauerndem Sieden erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 13.)

E. Mallard, Einwirkung der *Kieselsäure und einiger analoger Körper auf kohlens. Natron* bei höherer Temperatur. Ausführliche Mittheilung. (Ann. Chim. Phys. [4] **28**. 86; C.-Bl. 1872. 610.)

A. Lidegg, Darstellung des *Chromalauns*. Bei der Bereitung von Chromalaun aus Kaliumdichromat werden gewöhnlich, nach Zusatz der entsprechenden Menge Schwefelsäure, als Reductionsmittel Alkohol, Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure angewendet (Graham-Otto, Gottlieb, Gorup-Besanez, Rüdorff u. A.), wobei jedoch das Ende der Reaction nicht genau beurtheilt werden kann. In den bezüglichen Vorschriften findet sich auch die Bemerkung, dass man zu beachten habe, dass die Flüssigkeit weder bei der Reduction noch beim nachfolgenden Krystallisiren zu sehr erwärmt werde, weil in diesem Falle eine grüne, nicht krystallisirende Lösung erhalten werden würde. Und in der That tritt je nach der Concentration der Flüssigkeit sowohl beim Einleiten der schwefligen Säure als auch beim Reduciren mit Alkohol eine stärkere oder schwächere Erwärmung ein, welche sorgfältig überwacht werden muss, wenn der oben angedeutete Fall nicht eintreten soll. Um nun diesen Umstand zu vermeiden, versuchte Vf. den Chromalaun auf eine Weise zu bereiten, bei welcher durch die Reduction keine Erwärmung eintritt und die Unsicherheit, ob man genug des Reductionsmittels angewendet habe, gänzlich entfällt. Diese Bereitung des Chromalauns gelingt am leichtesten durch Reduction von Kaliumdichromat mittels

Oxalsäure; diese reducirt das Kaliumdichromat bei Gegenwart von Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter nicht bemerkbarem Erwärmen schnell und vollständig. Zur Ausführung der Operation wiegt man vorerst die dem unten angegebenen Schema entsprechenden Mengen von Kaliumdichromat, krystallisirter Oxalsäure und conc. Schwefels. ab, verdünnt letztere mit so viel Wasser, als nöthig ist, um die in Anwendung zu bringende Menge von Kaliumdichromat zu lösen, trägt dieses in die durch das Verdünnen mit Wasser erwärmte Schwefelsäure ein und wartet nun bis zur vollständigen Lösung der Substanz und Abkühlung der Flüssigkeit. Sind diese eingetreten, so setzt man unter Umrühren in kleinen Partien die Oxalsäure zu; die allsogleich beginnende Reaction giebt sich durch das Entweichen der Kohlensäure kund. Ueberlässt man die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten, so erhält man Krystalle von Chromalaun. Die Zersetzung geht, abgesehen vom Krystallwasser, nach folgendem Schema vor sich:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2C_2O_4 + 4H_2SO_4 = K_2Cr_2S_4O_{16} + 6CO_2 + 7H_2O.$$

Demnach sind zur Bereitung von 100 Gewichtsthln. Chromalaun 29,5 Gewthle. Kaliumdichromat, 38 Gwthle. krystallisirte Oxalsäure und 39 Gwthle. conc. Schwefelsäure erforderlich. (Pol. J. **207**. 321.)

Lefort, *Darstellung von reinem Quecksilberjodür*. Um das Quecksilberjodür analog dem Quecksilberjodid durch Wechselzersetzung wässeriger Lösungen zu erzeugen, bedient man sich mit Vortheil eines Doppelsalzes von pyrophosphorsaurem Natron und essigsaurem Quecksilberoxydul, welches man erhält, wenn man 60 Grm. des reinen krystallisirten Natronsalzes in 300 Grm. Wasser löst und darin 30 Grm. essigsaures Quecksilberoxydul vertheilt. Nach mehreren Stunden, während welcher Zeit man öfter umschüttelt, ist die Reaction vollendet. Wenn das phosphorsaure Natron chemisch rein war, so löst sich das Quecksilbersalz vollständig darin auf. Dies ist aber gewöhnlich nicht der Fall. Denn wenn bei der Darstellung des Pyrophosphates durch Glühen des neutralen Phosphates eine partielle Dissociation von Phosphorsäure und Natron Statt gefunden hatte, oder durch zu hohe Temperatur oder zu lange fortgesetztes Erhitzen ein wenig Phosphorsäure verjagt wurde, so dass das Glühproduct etwas freies Alkali enthält, so bildet sich bei der Einwirkung des Pyrophosphates auf das Quecksilbersalz immer eine kleine Menge Quecksilberoxydsalz und metallisches Quecksilber, woraus schliesslich eine verminderte Ausbeute resultirt. Die Lösung des Pyrophosphates und Acetates wird filtrirt u. mit einer weiteren Menge Wasser verdünnt. Andererseits löst man 30 Grm. Jodkalium in 1 Liter Wasser und fügt diese Lösung allmälig unter fortwährendem Umschütteln der ersten zu, worauf sogleich ein Anfangs bräunlich grüner, dann grün werdender Niederschlag entsteht. In diesem Zustande hat er die grösste Aehnlichkeit mit Chromoxyd. Nachdem er sich aber am Boden des Gefässes abgesetzt hat, verwandelt sich seine Farbe in Grünlichgelb. Bei dieser Wechselzersetzung wird weder Jod noch Quecksilber abgeschieden, wie dies der Fall ist bei Anwendung von Jodkalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Nur wenn die Lösung des Pyrophosphates und essigsauren Quecksilberoxyduls von Anfang an ein wenig Quecksilberoxydsalz enthält, erscheint gegen das Ende der Reaction etwas Quecksilberjodid, wodurch die Flüssigkeit blassroth wird; es ist leicht, dies zu verhüten, indem man einen geringen Ueberschuss von Jodkalium anwendet, welches in dem gegebenen Zustande der Verdünnung das Quecksilberjodür nicht zersetzt, wohl aber das Quecksilberjodid löst. Der durch Decantiren mit kaltem Wasser genügend ausgewaschene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und im Dunkeln bei gelinder Wärme getrocknet. (Journ. Pharm. Chim. [4] **17**. 267.)

4. Organische Chemie.

Aug. Faust, Ueber die *Constitution der Chlorphenole*, *der Chlornitrophenole* und der *Nitrophenole*. Vf. stellt folgende Ansichten auf: Das bei 218° siedende Chlorphenol und diesem entsprechend das nicht flüchtige Nitrophenol hat nicht, wie Petersen annimmt, die Orthostellung 1.2, sondern die Parastellung 1,4 und zwar aus folgenden Gründen: Das *Parachlorphenol* 1,4 giebt beim Nitriren nur ein Chlormononitrophenol 1.4.3. Bei jeder anderen Stellung des Chlors darin würden wohl zwei isomere Chlormononitrophenole auftreten, wie dies z. B. bei dem Metachlorphenol 1.3 der Fall ist; ferner giebt das Paranitrophenol 1,4 beim Nitriren ebenfalls nur ein Dinitrophenol: Paranitrometanitrophenol 1.3.4. Das Metanitrophenol 1.3 bildet hierbei zwei isomere Dinitrophenole; endlich lässt es sich bei einer anderen als der Parastellung 1.4 des nichtflüchtigen Nitrophenols nur gezwungen erklären, weshalb beim Einführen von Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzpunkt dasselbe Chlordinitrophenol von 110—111° Schmelzpunkt entsteht, welches man erhält, wenn man nichtflüchtiges (Para-) Nitrophenol chlorirt u. das so erhaltene Nitrochlorphenol nitrirt. Nimmt man aber an, dass die Nitrogruppe im nichtflüchtigen Nitrophenol die Parastellung hat, so versteht sich diese Erscheinung von selbst; es kann kein anderes Chlordinitrophenol hierbei auftreten. — Weniger zwingend ist die Annahme, dass das bei 175,5—177° siedende Chlorphenol und dem entsprechend das flüchtige Nitrophenol *Metanitrophenol* 1.3

ist; es kann ebensogut die Stellung 1.2 haben; dies lässt sich nicht entscheiden, trübt aber auch weiter nicht die Betrachtungen, die sich darauf stützen werden.

Bei den bis jetzt bekannten Chlornitro- und Nitrophenolen, in welchen ein, zwei und drei Wasserstoffatome substituirt sind, kommen nur Para- und Metastellungen vor. Orthoderivate sind hierbei noch nicht aufgefunden. *Metachlorparanitrophenol*, 110° Schmelzp., ist dargestellt durch Nitriren von Metachlorphenol (Faust und Müller), durch Einleiten von Chlor in Paranitrophenol (Armstrong), durch Herausnahme einer Nitrogruppe aus Metachlorparanitrometanitrophenol (Faust). Hiernach kann seine Constitution nicht zweifelhaft sein. — *Metachlormetanitrophenol* 70° Schmelzpunkt. Dargestellt durch Nitriren von Metachlorphenol; es tritt hierbei neben dem vorhergehenden Metachlorparanitrophenol auf (Faust und Müller). Die Metastellung der Nitrogruppe ergiebt sich hier daraus, dass das Metachlormetanitrophenol 1.3.5 beim weiteren Nitriren, ebenso wie das Metachlorparanitrophenol 1.3.4, in Metachlorparanitrometanitrophenol 1.3.4.5 übergeht (Faust u. Müller). — *Metachlorparanitrometanitrophenol* 110—111° Schmelzpunkt. Vf. hat schon erwähnt, dass das Metachlorparanitrophenol und auch das Metachlormetanitrophenol beim weiteren Nitriren in das Chlordinitrophenol übergehen, und so muss letzteres schon nach dieser Entstehungsweise Metachlorparanitrophenol 1.3.4.5 sein. Ferner spricht noch für diese Constitution, dass es durch Einführen von Chlor in Metanitroparanitrophenol 1.3.4 entsteht; hier nimmt das eingeführte Chlor eine Metastellung ein (Faust, Armstrong). Dann ist dies Chlordinitrophenol noch erhalten worden durch Reduction der Pikrinsäure zu Amidodinitrophenol, Ueberführen dieses in die Diazoverbindung und Kochen der letzteren mit Salzsäure (Faust.) Das Chlor tritt hier in eine Metastellung, und so muss auch die Pikrinsäure Dimetanitroparanitrophenol 1.3.4.5 sein. Petersen (briefliche Mittheilung) hat endlich durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure neben dem bei 110—111° schmelzenden Metachlorparanitrometanitrophenol auch geringe Mengen des bei 81° schmelzenden Dubois'schen Chlordinitrophenols erhalten. Bei dieser Reaction hat also ein Theil des Chlors die Paranitrogruppe in der Pikrinsäure verdrängt. Es beweist dies, dass das bei 81° schmelzende Chlordinitrophenol Parachlordimetanitrophenol ist. — *Dimetachlorparanitrophenol* 125° Schmelzpunkt. Ist zuerst von Seifart durch Einführen von 2 At. Chlor in Paranitrophenol dargestellt. Hierbei entsteht Anfangs Paranitrometachlorphenol (Armstrong). Für die zweite Metastellung des Chlors in diesem Körper spricht entscheidend, dass derselbe beim vorsichtigen Nitriren ein Atom Chlor gegen eine Nitrogruppe austauscht und in das vorhergehende Metachlorparanitrometanitrophenol übergeht (Armstrong). Seifart hat aus diesem Dimetachlorparanitrophenol eine Nitrogruppe herausgenommen und so ein Dichlorphenol von 218—220° Siedepunkt und 65° Schmelzp. erhalten. Dieses Dichlorphenol ist hiernach natürlich Dimetachlorphenol.

Es bleibt noch übrig, einige Abkömmlinge vom Parachlorphenol und das Trichlorphenol zu betrachten. Hierbei ist Vf. allerdings theilweise auf Vermuthungen angewiesen. *Parachlormetanitrophenol* 86—87° Schmelzpunkt. Entsteht durch Nitriren von Parachlorphenol und durch Einführen von Chlor in Metanitrophenol (Faust und Saame); seine Constitution ist hiernach unzweifelhaft 1.4.3. — *Parachlordimetanitrophenol* 81° Schmelzpunkt. Entsteht durch weiteres Nitriren des vorhergehenden Parachlormetanitrophenols (Faust u. Saame) und durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure (Petersen). Vf. hat diesen Körper schon bei der Pikrinsäure besprochen, und es kann nach der Entstehungsweise desselben aus Pikrinsäure nicht zweifelhaft sein, dass er Parachlordimetanitrophenol 1.4.3.5 ist. — *Parachlormetanitrometachlorphenol* 121—122° Schmelzpunkt. Entsteht durch Nitriren von Dichlorphenol (von 209—210° Siedepunkt und 43° Schmelzpunkt Fischer) und durch Einführung von Chlor in Parachlormetanitrophenol (Faust und Saame). Die Metastellung des Chlors hierin ist unerwiesen, doch darf sie wohl aus Analogie angenommen werden. Das Dichlorphenol, aus welchem dieses Dichlornitrophenol entstanden ist, würde dann Parachlormetachlorphenol sein. — Für die Constitution des *Trichlorphenols* fehlen die Anhaltspunkte. Wahrscheinlich ist es aber wie die Pikrinsäure 1.3.4.5 und so Dimetachlorparachlorphenol. Schliesslich stellt Vf. die besprochenen Körper mit ihren Siedepunkten tabellarisch zusammen. (Ber. Chem. Ges. 6. 132.)

Th. Zincke, Ueber die Einwirkung von *Zink auf Gemische von aromatischen Haloidverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Die Mittheilung von Merz und Grucarevic (C.-Bl. 1873. 230) veranlasst den Vf. zur Mittheilung einer Bemerkung. Nachdemer einiger Versuche gedacht, die er schon früher über die Einwirkung von Zink auf reines Chlorbenzoyl und auf Gemische desselben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeführt hat, ohne zu bestimmten Resultaten zu gelangen, erwähnt er speciell einen Versuch, bei welchem er ein Gemenge von Benzoylchlorid und Benzol auf Zink einwirken liess. Als das Rohproduct der Reaction der Destillation unterworfen wurde, ging zunächst unzersetztes Benzol über, dann folgte Chlorbenzoyl und bei 250—260° eine ziemliche Quantität Benzoesäure, der eine nicht unerhebliche Menge einer rothen Substanz beigemengt war. Bei 300°, dem Siedepunkte des Benzophenons, welches übrigens nur in sehr geringer Menge entstanden war, blieb das Thermometer noch kurze Zeit stationär, dann aber fing der

Rückstand an sich zu zersetzen, und die Destillation musste unterbrochen werden. Nach Entfernung der Benzoesäure aus den höheren Destillaten blieb ein halbfester schön rother Rückstand, welcher mit verdünntem Alkohol behandelt, prachtvoll roth gefärbte Flocken hinterliess, welche aus heissem Alkohol in langen dicken Nadeln krystallisirten u. bei etwa 145—146° schmolzen. Zur näheren Untersuchung dieses Körpers fehlte dem Vf. bisher Material und Zeit. Jetzt nach der Mittheilung von Merz und Grucarevic wird er vorläufig davon absehen. — Die aus Naphtalin beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Zink entstehenden Kohlenwasserstoffe hat Vf. noch nicht näher untersucht; es sind dicke ölige Flüssigkeiten, welche nach monatelangem Stehen anfangen, Krystalle abzuscheiden. Aehnlich wie Naphtalin verhalten sich die meisten aromatischen Verbindungen von hohem Siedepunkte, wenn sie mit Benzylchlorid und Zink erhitzt werden; immer findet Abspaltung von Salzsäure Statt, deren Wasserstoff aber grössten Theils aus dem Benzylchloride stammt, sodass die Reactionsproducte stets eine mehr oder minder grosse Menge von harzigem Kohlenwasserstoff enthalten. Schon das Cymol reagirt bei weitem Weniger glatt, als Xylol oder Toluol.

Das Chlorbenzoyl und das Benzylchlorid sind indessen nicht die einzigen Verbindungen, welche derartige Reactionen veranlassen; viele, vielleicht sämmtliche aromatische Verbindungen, deren Seitenkette ein Halogen enthält, werden sich in derselben Weise verhalten, und man wird auf diesem Wege eine Anzahl neuer Verbindungen darstellen können. Vf. selbst hat seine Versuche augenblicklich noch auf das *Chlorbenzol* $ӨC_6H_5ӨHCl_2$ und auf die Phenylbromessigsäure $Ө_6H_5ӨHBrӨӨ_2H$ ausgedehnt. Aus dem ersteren hofft er durch Einwirkung von Benzol und Zink Triphenylmethan zu erhalten, aus der letzteren hat er in Gemeinschaft mit Symons bereits eine Säure von der Zusammensetzung der *Diphenylessigsäure* erhalten, welche sich wahrscheinlich als identisch mit der von Jena aus der Benzylsäure dargestellten erweisen wird. Ausser dieser Säure bildet sich bei der Reaction noch eine zweite Säure.

Endlich erwähnt Vf. noch eines Versuches von **W. Doer** über die Darstellung des Diphenylmethans (C.-Bl. 1871. 371), welcher einiges Licht auf die Wirkung des Zinkes wirft. Das Zink kann, wie sich herausgestellt hat, ohne Schaden für den weiteren Verlauf der Reaction aus der Flüssigkeit entfernt werden, sobald die Reaction überhaupt einmal begonnen hat. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass das Benzol mit dem Benzylchlorid und Zink erwärmt wurde, bis Entwickelung von Salzsäure eintrat, dann wurde das Ganze durch einen Heisswassertrichter in einen auf 120—130° erwärmten Kolben filtrirt und mit dem Erhitzen fortgefahren. Die Salzsäureentwickelung ging ruhig weiter, die entstehenden Producte waren dieselben wie bei Gegenwart von Zink, und nur in der relativen Menge derselben könnte ein kleiner Unterschied liegen. (Ber. Chem. Ges. **6.** 137.)

Paterno beschreibt eine Methode zur Darstellung der *Phenylpropiolsäure* durch Behandlung von Acetylbenzol mit Natrium und Kohlensäure, welche bereits Glaser (C.-Bl. 1870. 677) ausgeführt hat. (Gazz. Chim. Ital. **2.** 533; Ber. Chem. Ges. **6.** 142.)

L. Barth, Ueber die Einwirkung von *schmelzendem Kali auf Benzoësäure.* (Sitzber. der Wien. Akad. **66.** 117. C.-Bl. 1872. 533.)

L. Barth und **C. Senhofer**, Ueber einige *Derivate der Dioxybenzoësäure.* (Sitzber. der Wien. Akad. **66.** 89; C.-Bl. 1872. 531.)

C. Senhofer, Ueber *Toluoldisulphosäure* u. einige Abkömmlinge derselben. (Sitzber. der Wien. Akad. **66.** 105; C.-Bl. 1872. 532.)

Rud. Kölle, Ueber *Sulphoparaoxybenzoësäure.* (Sitzber. der Wien. Akad. **66.** 128; C.-Bl. 1872. 533.)

H. Salkowski, Zur Kenntniss der directen Bildung *aromatischer Amidoderivate.* Die C.-Bl. 1872. 787 erwähnte Umwandlung von Dinitroanisol in Dinitroanilin durch wässriges Ammoniak findet schon bei der Temperatur des siedenden Wassers Statt. — Was das a. a. O. erwähnte Reductionsproduct aus Dinitroanilin durch Zinn u. Salzsäure betrifft, so ist Vf. jetzt mit Sicherheit zu dem Resultate gekommen, dass es *Triamidobenzol* ist. Es ist gleichwohl nicht so rein wie das aus Triamidobenzoësäure dargestellte u. auch schwierig zu reinigen. Hieraus erklärt sich vielleicht die Differenz im Siedepunkte (340; das aus Triamidobenzoësäure 330°). Durch Reduction von Trinitroanilin (Pikramid) durch Zinn u. Salzsäure konnte nicht, wie man vermuthete, Tetraamidobenzol erhalten werden, da sich trotz möglichster Beschleunigung aller Manipulationen eine Oxydation des Productes nicht verhindern liess. Vf. ist zu einer Base gelangt, welche nach der Analyse ihres salzsauren u. schwefels. Salzes höchst wahrscheinlich die Formel $Ө_6H_2(NH_2)_2(ӨH)_2$ oder $Ө_6H_2(NH_2)_2(Ө_2)$ besitzt. Die beiden genannten Salze enthalten resp. 2 u. 1 Mol. Säure. — Das *Nitroanisol* aus flüchtigem Nitrophenol geht hierdurch in das *Metanitroanilin* von Zinke über, das *Orthonitroanisol* in das gewöhnliche *Nitroanilin* (Hofmann). — Vf. hat auch noch die *Anissäure* u. ihre Isomeren (Methylsalicylsäure und Methoxy-Benzoësäure) der Einwirkung von Ammoniak unterworfen, in der Erwartung, dass die Anwesenheit einer Carboxylgruppe die Gruppe $ӨӨH_3$ geneigt mache, der Amidogruppe den Platz zu räumen. Dies hat sich indessen nicht bestätigt, indem der grösste Theil der genannten Säuren bei 200° unange-

griffen blieb; erst bei 250° erfolgt eine partielle Reaction, deren Product jedoch nicht die entsprechende Amidosäure ist, sondern die Oxysäure nebst geringen Mengen Phenol, vielleicht auch etwas Anisol. Bei 280° (nur bei Anissäure beobachtet) entsteht wesentlich Phenol.

Als Resultat der ganzen Versuchsreihe ergiebt sich, dass es ausschliesslich die Nitrogruppe ist, welche die Ersetzbarkeit der ätherbildenden Gruppe in den OCH_3 oder OC_2H_5 im Kern enthaltenden Derivaten des Benzols oder der Benzoësäure durch NH_3 bewirkt, in der Weise, dass diese Ersetzung um so leichter Statt findet, je mehr Nitrogruppen in die Verbindung eintreten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 139.)

A. Ladenburg, Versuche zur *Synthese von Tyrosin*. Die meisten Reactionen des Tyrosins lassen sich durch die Formel $C_6H_4 \begin{cases} NHOC_2H_5 \\ CO_2H \end{cases}$ erklären, wornach dasselbe als Aethylenoxyparamidobenzoësäure aufgefasst wird. Vf. versuchte daher diese Säure zu erzeugen. Alle Versuche, dieselbe aus Paramidobenzoësäure und Glykolchlorhydrin zu gewinnen, schlugen fehl, weshalb Vf. zur Darstellung von Aethylenoxyd schreiten musste; zu gleichen Molekülen wurde dieses mit Paramidobenzoësäure in zugeschmolzenen Röhren zwei Tage auf 50° erhitzt. Dann wurden die starkgekühlten Röhren, welche meist kein oder nur geringe Mengen von Gas enthielten, geöffnet, der Röhreninhalt mit kaltem Alkohol herausgespült, wobei nur wenig in Lösung ging, und der Rückstand nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Alkohol aus warmem stark verdünnten Alkohole wiederholt umkrystallisirt. Die so erhaltene *Aethylenoxyparamidobenzoësäure* krystallisirt in hübschen Prismen, ist in kaltem Wasser und Alkohole schwer, in heissem verdünnten Alkohole leicht löslich. Sie schmilzt bei 187°. Ihre Analysen führten zur Formel $C_9H_{11}NO_3$. Sie bildet Verbindungen mit Basen und Säuren. Ihre Metallsalze sind meist in Wasser so leicht löslich, dass sie zur näheren Untersuchung nicht geeignet erschienen. Von den Verbindungen mit Säuren ist namentlich das salpetersaure Salz ausgezeichnet, welches leicht in hübschen Tafeln u. Prismen erhalten werden kann, wenn man die Aethylenoxyparamidobenzoësäure in verdünnter Salpetersäure in der Wärme löst und dann langsam erkalten lässt. Beim Erhitzen der Säure im Oelbade auf 210° verliert sie Kohlensäure, und erst gegen 260° hört die Gasentwickelung auf. Das zurückbleibende Oel wurde zur Entfernung etwa unzersetzt gebliebener Säure mit verdünnter Sodalösung behandelt und dann durch Schütteln mit Aether gelöst. Nach der Verdunstung des letzteren hinterbleibt die entstandene Base als braune Flüssigkeit, welche sich leicht in verdünnten Säuren löst. Die Salze krystallisiren aus Wasser nur schwer, in Alkohol sind sie sehr leicht löslich, doch kann das Sulphat daraus nach fast vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels in Nadeln krystallisirt erhalten werden. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass die Aethylenoxyparamidobenzoësäure von dem Tyrosin verschieden ist. Nichtsdestoweniger glaubt Vf., dass diese Versuche ein gewisses Interesse verdienen, da sie zeigen, dass die Verbindbarkeit des Aethylenoxyds weiter geht, als man aus den Wurtz'schen Versuchen zu schliessen berechtigt war. Nach dieser Richtung soll das Verhalten des Aethylenoxyds weiter untersucht werden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 129.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Topsöe, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen*. Schwefelsaures Beryllium, selensaures Beryllium, isomorphe Mischungen beider, schwefelsaures Platindiamin, selensaures Ammonium, unterschwefelsaures Calcium, unterschwefelsaures Mangan, unterschwefelsaures Magnesium, unterschwefelsaures Nickel, unterschwefelsaures Zink, unterschwefelsaures Cadmium, unterschwefelsaures Eisen, unterschwefelsaures Kobalt, arsens. Kalium, arsensaures Ammonium, chlorsaures Strontium, bromsaures Kupfer, bromsaures Cadmium, basisch-chlors. Quecksilber, basisch-bromsaures Quecksilber, Antimonchlorüre, Kobaltidcyankalium. (Sitzber. der Wien. Akad. **66**. 5.)

Edw. S. Dana, *Krystallographische Bestimmung des Andalusitkrystalls* von Delaware Co. (Sill. Amer. Journ. [3] **4**. 473.)

V. v. Lang, *Krystallographisch-optische Bestimmungen*. (Sitzber. der Wien. Akad. **66**. 50.)

E. Bertrand, Ueber das natürliche *Bleisulphocarbonat* von Sardinien. Dasselbe ist in seiner Härte, Dichte, seinen optischen Eigenschaften und nach seiner Zusammensetzung mit dem Leadhillit aus Schottland identisch und hat die Formel $3PbO.CO_2 + PbO.SO_3$. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 17.)

F. Foetterle, Das *Kupfer- und Eisenerz-Vorkommen* bei Ferriere in der Provinz Piacenza. (Oesterr. Ztschr. **21**. 100.)

Kuhlmann, Ueber die *Desaggregation der Felsen*. Vergrösserung des Volumens durch Krystallisation. (Ann. Chim. Phys. [4] **27**. 500.)

Leeds, Ueber einen *Orthoklas*, gefunden in der Ogdengrube, Sparta Townhip, Sussex Co. (Sill. Amer. Journ. [3] **3**. 433.)

Bidaud, Ueber die *Empfindlichkeit der Flammenreaction für Borsäure.* (C. r. **76**. 489.)

A. Baudrimont, Beobachtungen über die Zusammensetzung der *Guanos*, über die Veränderungen, welche sie erleiden und über den wahrscheinlichen Ursprung der fossilen Phosphate aus der Gegend von Lot. (C. r. **76**. 645.)

S. P. Sharples, Untersuchungen der *Wässer des östlichen Massachusetts.* (Americ. Chem. **3**. 174.)

8. Technische Chemie.

E. Asselin, *Auflösende Wirkung des Glycerins* auf die oxalsauren Salze der schweren Metalle, sowie auf den schwefelsauren Kalk. 100 Thle. Glycerin lösen 0,71 Eisenseife, 0,84 Magnesiaseife und 1,18 Kalkseife, ferner 0,957 schwefelsauren Kalk. (C. r. **76**. 884.)

A. Patera, Untersuchung zweier *feuerfester Thone* aus dem Moräutscher Thale in Krain. Vf. untersuchte in neuerer Zeit mehrere Thongattungen, welche B. Herther auf seinen Besitzungen im Moräutscher Thale bei Laibach in Krain aufgefunden hatte, auf ihre Zusammensetzung und ihre Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen. Von den verschiedenen Sorten zeigten sich besonders zwei als vorzüglich geeignet zur Herstellung feuerfester Geräthe. Der eine dieser Thone unter der Bezeichnung Loo-Thon II von lichtgrauer Farbe enthielt nach dem Schlämmen und Trocknen in 100 Thln.: 94,00 in Salzsäure unlöslichen Thon, 1,50 Eisenoxydhydrat, 2,75 Thonerdehydrat, Spur Kalkerde u. Talkerde, 1,75 Wasser. — Der zweite dieser Thone unter der Bezeichnung Spinn-Thon von dunkler graugrüner Farbe in 100 Thln.: 91,50 in Salzsäure unlöslichen Thon, 2,91 Eisenoxydhydrat, 5,25 Thonerdehydrat, Spur kohlensaure Kalkerde, 0,34 Wasser. Die technischen Proben wurden folgendermaassen ausgeführt. Der zu prüfende Thon wurde in gut getrocknetem Zustande in scharfkantige Splitter zerschlagen, welche in einem kleinen Tiegel von feuerfestem englischen Thone, wie solche zu den Eisenproben benutzt werden, einer heftigen Weissglühhitze im Sefström'schen Gebläseofen ausgesetzt wurden. Die Splitter fritteten wohl leicht zusammen, behielten jedoch ihre scharfkantige Form vollkommen. Bei einer zweiten Probe wurde der zu prüfende Thon scharf gebrannt und dann gröblich gepulvert. Aus einem Gemenge von diesem Pulver und geschlämmtem ungebrannten Thon von derselben Sorte wurden kleine Tiegel angefertigt, welche im Sefström'schen Gebläseofen durch dreiviertel Stunden einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt wurden. Dieselben waren wohl von aussen durch die Einwirkung der Holzkohlenasche stark verglast, zeigten jedoch im Innern durchaus keine Neigung zum Schmelzen. Nach des Vfs. Ansicht sind diese zwei Thongattungen ganz besonders geeignet zur Herstellung von feuerfesten Geräthen. Wie sich dieselben in grösseren Massen in den andauernden Temperaturen eines Siemen'schen oder Martin'schen Ofens verhalten, müssen eben Versuche in solchen Oefen constatiren. Jedenfalls verdient dieser für unser Metallhüttenwesen so hochwichtige Gegenstand die vollste Aufmerksamkeit der Hüttenleute und ladet zu Versuchen im grösseren Maassstabe ein. (Pol. J. **207**. 219.)

Watson Smith, Ueber die *Destillation des Holzes* und Gewinnung des Holzgeistes u. essigsauren Kalkes. (Pol. J. **207**. 231.)

L. Videky, Das *Asphalt*, seine Gewinnung, Bereitung und Verwendung in der Technik. (Pol. J. **207**. 240.)

H. Fuhst, Ueber die *continuirliche Destillation des Petroleums*, der Mineralöle etc. bei constantem Niveau und fractionirter Condensation. (Pol. J. **207**. 293.)

Ad. Ott, Ueber den *Widerstand*, welchen verschiedene *Bausteine dem Feuer gegenüber* leisten. (Pol. J. **207**. 310.)

Ad. Ott, Ueber das *Flavin*, nebst Bemerkungen über Leeshing's und Schlumberger's Methoden zur *Darstellung von Farbstoffen aus Quercitron.* (Pol. J. **207**. 322.)

Ueber die Wärme, welche durch die Reaction von Wasserstoffsäuren auf Wasser entwickelt wird und über das Molecularvolumen der Lösungen,

von

Berthelot.

In Fortsetzung seiner Versuche über die chemische Statik der Salzlösungen sah sich Vf. veranlasst, die bei der Reaction von Wasserstoffsäuren (Chlorwasserstoff,

Bromwasserstoff, Jodwasserstoff) und von Alkalien (Kali, Natron, Ammoniak) auf Wasser entwickelte Wärme zu messen.

I. *Chlorwasserstoffsäure.* — 1. In Gemeinschaft mit Louguinine hat Vf. gefunden, dass ein Aequivalent Chlorwasserstoffgas (HCl = 36,5 Grm.) mit seinem 100 bis 400fachen Gewichte Wasser (200—800 H_2O_2) +17,43 Cal. entwickelt. Diese Wärme stimmt mit den Messungen von Favre (17,5) und Thomsen (17,31) überein.

2. Es wurde die Wärme gemessen, welche sich entwickelt, wenn man verschieden concentrirte wässrige Salzsäure verdünnt. Jede Angabe ist das Mittel aus 2 oder 3 gut stimmenden Zahlen.

Zusammensetzung der angewendeten Flüssigkeit.	Gewichtsmenge von HCl in 1 Kil.	Dichte.	Menge des zugefügten Wassers.	Wärmeentwickelung = Q.
HCl + 2,17 H_2O_2 (gesätt. bei —12°)	482	—	240 H_2O_2	+5,31 Cal.
+2,26	473	—	210	+5,15
+2,50 (gesätt. bei 0°)	441	—	260	+4,47
+2,745	425	1,215 bei 13°	180	+4,39
+2,77	422	—	190	+4,35
+2,93	409	1,203 bei 13°	200	+3,89
+3,20	388	1,196 bei 13°	200	+3,77
+3,45	370	1,190 bei 17°	220	+3,61
+3,56	362	1,188 bei 17°	280	+3,17
+3,70	354	—	120	+3,13
+3,99	337	1,171 bei 17°	240	+2,865
+5,07	286	1,144 bei 17°	280	+2,29
+6,70	232	1,116 bei 17°	160	+1,67
+10,54	161	1,082 bei 13,5°	240	+1,04
+14,90	120	1,063 bei 14°	160	+0,69
+22,31	82	1,042 bei 14,5°	150	+0,42
+48,0	40,6	1,0205 bei 13°	100	+0,18
+50,4	38,6	1,020 bei 13°	100	+0,175
+110	18,0	—	110	+0,05.

Ueber diesen Verdünnungsgrad hinaus sind die Erscheinungen nicht mehr durch das Thermometer messbar.

3. Die Zahlen dieser Tabelle lassen sich durch eine sehr einfache Formel ausdrücken; sei HCl + nH_2O_2 die angewendete Flüssigkeit, so ist die durch Mischen derselben mit einer grossen Menge Wasser entwickelte Wärme

$$Q = \frac{11,62}{n}$$

Dies ist die Formel einer gleichseitigen Hyperbel. Die graphische Aufzeichnung weicht nicht sehr von dieser Curve ab bis 8 oder 10 H_2O_2; darüber hinaus ändert sie sich ein wenig. Besonders von 15 H_2O_2 an werden die durch die Formel gegebenen Werthe etwas zu gross. Mit Worten ausgedrückt, würde die Formel bedeuten: Die Wärme, welche durch die Verdünnung frei wird, ist umgekehrt proportional der mit der Säure bereits verbundenen Wassermenge.

4. Ein Volumen Wasser löst bei —12° 560 Vol. Chlorwasserstoffgas. Bei 0° ungefähr 500 Vol.

5. Die Dichtigkeiten wurden nur bis zum Tausendstel gemessen. Sie stimmen im Allgemeinen mit den von Ure gegebenen Zahlen überein. Man findet daraus das Molecularvolumen der Lösungen HCl + nH_2O_2, welches hinreichend genau durch die Formel

$$V = 18n + \frac{10}{n}$$

ausgedrückt wird. Diese Formel zeigt, dass sich die Differenz zwischen dem Volumen der Lösung und dem Volumen des Wassers, welches dieses enthält (18 n) sich einem constanten Werthe nähert, je mehr die Flüssigkeit verdünnt wird. Es findet während der Verdünnung eine Contraction =3,3, d. i. ungefähr $^1/_5$ der Constanten Statt.

II. *Bromwasserstoff.* — 1. Vf. fand für die Auflösung des Gases

HBr (getrocknet durch geschmolzenes CaBr)*	+760 H_2O_2	+20,05 Cal.
HBr („ „ PO_5)	+760 H_2O_2	+20,05 „
HBr („ „ PO_5)	+230	+19,90 „
	Mittel	+20,00 Cal.

* Chlorcalcium kann man nicht anwenden, da es durch HBr zersetzt wird.

Drei Versuche wurden mit durch Wasserdampf gesättigtem Gase ausgeführt; sie ergaben:

HBr $+465\,H_2O_2$	+20,18 Cal.
HBr $+465\,H_2O_2$	+20,12
HBr $+700\,H_2O_2$	+20,19.

Diese Werthe stimmen mit den vorigen gut überein u. zeigen, dass kein Bromwasserstoffsäurehydrat existirt, welches bei gewöhnlicher Temperatur eine bemerkliche Dampfspannung hat.

Im Jahre 1869 hat Vf. in Gemeinschaft mit Louguinine die Zahl 21,15 gefunden, welche durch einige Correctionen, die damals vernachlässigt wurden, zu 20,7 wird. Alle diese Zahlen sind grösser als die von Favre (19,1) und Thomsen (19,21) erhaltenen. Die Abweichung ist vielleicht auf Unreinheit des Broms oder auf die Anwendung von Chlorcalcium als Trockenmittel zurückzuführen.

2. *Verdünnung der wässrigen Bromwasserstoffsäure.*

Zusammensetzung der Flüssigkeit	Gewicht von HBr in 1 Kil.	Dichte	Menge des zugefügten Wassers	Wärmeentwickelung = Q
HBr $+2,045\,H_2O_2$	687	1,792 bei 15°	$225\,H_2O_2$	+5,75 Cal.
+2,061	685	—	130	+5,68
+2,090	683	—	180	+5,61
+2,22	669	—	225	+5,46
+3,46	563	1,600 bei 14°	245	+3,15
+7,04	390	1,365 bei 14°	172	+1,21
+9,78	315	1,280 bei 13°	$22,3\,H_2O_2$	+0,69
+9,78	—	—	40,9	+0,94
+9,78	—	—	123	+1,02
+22,0	171	1,131 bei 14°	250	+0,35
+32,17	123	1,093 bei 13°	33,9	+0,15 }
+65,7	64,2	1,046 bei 18°	67	+0,10 } + 0,265
+133	32,9	1,023 bei 18°	134	+0,015 }
+267	16,4	—	268	+0,00 }

3. Die Curve, welche diese Resultate graphisch darstellt, ist im Allgemeinen der für Chlorwasserstoffsäure gefundenen ähnlich. Sie fällt mit dieser zum Theil zusammen, da die Zahlenwerthe für eine gleiche Zahl von Wasseräquivalenten nahezu dieselben sind. Gleichwohl entwickeln die Bromwasserstoffsäurelösungen im Maximum der Concentration ein wenig mehr Wärme als die äquivalenten Chlorwasserstofflösungen, ein ähnliches Verhalten wie bei den beiden Gasen. Umgekehrt entwickeln die Bromwasserstofflösungen von HBr $+ 4\,H_2O_2$ an weniger Wärme als die äquivalenten Chlorwasserstofflösungen, und diese Abweichung dauert fort, bis die thermischen Effecte so gering werden, dass sie nicht mehr mit Genauigkeit gemessen werden können. Die Curve für die Bromwasserstoffsäure beginnt bei 4—5 H_2O_2 von der Hyperbel abzuweichen und diese Abweichung erfolgt rascher als für Chlorwasserstoffsäure.

$$Q = \frac{12,06}{n} - 0,20$$

giebt ziemlich genau die Wärmeentwickelung bis n=40. Darüber hinaus und besonders von n=60 an gilt sie noch mit Hinweglassung des Gliedes —0,20.

4. Ein Vol. Wasser löst bei 10° ungefähr 600 Vol. Bromwasserstoff, also mehr als Chlor- und Jodwasserstoff, was mit der grösseren Wärmeentwickelung bei der Auflösung des Bromwasserstoffgases übereinstimmt.

5. Die gefundenen Dichten stimmen im Allgemeinen mit den von Topsöe angegebenen überein. Das Molecularvolumen von HBr $+ nH_2O_2$ entspricht nahezu der Formel

$$V = 18n + 25,5 + \frac{7}{n}.$$

Die Contraction beträgt von der concentrirtesten bis zur verdünntesten Mischung hin 3,3, d. i. den siebenten Theil der Constante; sie ist dem absoluten Werthe nach beinahe der entsprechenden Zahl für Chlorwasserstoff gleich, aber im Verhältnisse niedriger.

III. *Jodwasserstoffsäure.* — 1. Vf. hat mit Louguinine gefunden, dass

$$HJ + 700\,H_2O_2 \text{ entwickelt } +19,57 \text{ Cal.}$$

Favre und Silberman haben +18,9 und Thomsen +19,21 angegeben.

Zusammensetzung der Flüssigkeit	Gewichtsmenge von HJ in 1 Kil.	Dichte	Menge des zugefügten Wassers	Entwickelte Wärme = Q
$HJ + 2,95 H_2O_2$	706 Grm.	—	$350 H_2O_2$	+3,98 Cal.
+3,00	700	2,031 bei 14°	—	—
+3,25	685	1,984	180	+3,74
+3,67	657	1,912	180	+3,10
+4,35	619	1,808	107	+2,18
+8,02	469	1,536	140	+0,95
+10,18	411	1,413	24.5	+0,43
+10,67	400	1,400	25,4	+0,43
+10,67	—	—	300	+0,48
+19,5	266	1,256	120	+0,115
+35,68	151	—	70	+0,05
+106	64 Grm. = 1 L.	—	210	+0,00

3. Die durch Verdünnung der conc. Jodwasserstofflösungen entwickelte Wärme ist fast dieselbe wie die für Bromwasserstoff und besonders für Chlorwasserstoff erhaltene, eine Beziehung, analog derjenigen, welche zwischen den Auflösungswärmen der gasförmigen Säuren existirt; es folgt daraus, dass die molecularen Arbeiten, welche bei den Reactionen dieser drei Wasserstoffsäuren auf eine gleiche Zahl Wasseräquivalente geleistet werden, dieselben sind; deshalb besitzen auch die entsprechenden Flüssigkeiten die gleiche Constitution. Vf. wird hierauf zurückkommen.

Die folgende Formel entspricht ziemlich gut den Versuchen:

$$Q = \frac{11,74}{n} - 0,50;$$

wenigstens bis zu n = 20. Darüber hinaus wird $Q = \frac{19,57}{10n}$.

Die empirische Curve ist gleich der für die beiden anderen Säuren; aber ihre Krümmung beginnt von der Hyperbel bei $4-5 H_2O_2$ abzuweichen. Besonders von $7 H_2O_2$ an steigt die Curve von HJ viel rascher als die von HBr und noch mehr als die von HCl gegen die sehr kleinen Werthe, welche den verdünntesten Lösungen entsprechen, z. B.:

$HCl + 20 H_2O_2$,	mit einem grossen Ueberschusse von Wasser gemischt, entwickelt	+0,54 Cal.
$HBr + 20 H_2O_2$	" " " "	+0,37
$HJ + 20 H_2O_2$	" " " "	+0,11.

4. Ein Volumen Wasser löst bei 10° ungefähr 425 Liter Jodwasserstoffgas.

5. Die für HJ gefundenen Dichten sind etwas ungenauer als die für HCl und HBr, wegen der nicht völlig zu vermeidenden Anwesenheit von etwas freiem Jod (auf welches bei der Berechnung der Acidität Rücksicht genommen worden ist). Die Formel

$$V = 18n + 35,5$$

entspricht ziemlich gut dem beobachteten Molecularvolumen. Hier scheint keine merkliche Contraction während der Verdünnung stattzufinden, ebenso wenig wie bei der Bildung mehrerer fester Metalljodüre aus den Elementen. Zwischen dem Molecularvolumen der verdünnten Salzlösungen der drei Wasserstoffsäuren, deren Zusammensetzung äquivalent ist, existirt eine fast constante Differenz:

$$HJ + nH_2O_2 \text{ übertrifft } HCl + nH_2O_2 \text{ um } 17,3 \text{ C.-C.},$$

ein beträchtlicher Werth, denn er ist fast gleich der Constanten (18,2) der Formel, welche die Molecularvolumen der Chlorwasserstofflösung ausdrückt. Andererseits:

$$HBr + nH_2O_2 \text{ übertrifft } HCl + nH_2O_2 \text{ um } 7,3 \text{ C.-C.}$$

Fast dieselben Differenzen finden sich zwischen den Lösungen der Chlorüre, Bromüre und Jodüre von Kalium, Natrium und Ammonium; ebenso zwischen den festen Salzen dieser Metalle. Z. B. das Volumen von festem KJ übersteigt das von festem KCl um 17,3 C.-C.; das Volumen von festem KBr übersteigt das von KCl um 7,3 C.-C. Man beobachtet beinahe dieselben Differenzen zwischen dem Molecularvolumen der sauren Chlorüre, Bromüre und Jodüre in der organischen Chemie, z. B. beim (flüssigen) Acethylchlorür und -jodür. Indessen bestehen nicht dieselben Differenzen, wenn man die Molecularvolumen der Metallsalze (Blei, Quecksilber, Silber) vergleicht und ebenfalls nicht bei denjenigen Verbindungen, welche mehrere Aequivalente Halogen enthalten; aber das Volumen einer chlorirten Verbindung ist in allen Fällen kleiner als das der entsprechenden bromirten Verbindung, welches letztere wiederum in allen Fällen von dem der entsprechenden Jodverbindung übertroffen wird.

6. Diese Differenzen werfen einiges Licht auf ein Problem von hoher allgemeiner Bedeutung, nämlich auf den *Zustand der Elemente in ihren Verbindungen.* In der That drücken jene Differenzen den Unterschied zwischen dem Molecularvolumen der Elemente (J—Cl und Br—Cl) in analogen Verbindungen aus; diese

Volumen sind nicht identisch, selbst nicht für isomorphe Verbindungen. Im Gegentheile ist die Differenz zwischen dem Molecularvolumen derselben Elemente im flüssigen Zustande gleich Null oder doch sehr gering. Denn 1 Aeq. Chlor (Cl = 35,5 Grm.) ist gleich 27 C.-C.; 1 Aeq. Brom = 27 C.-C.; 1 Aeq. Jod = 31 C.-C.; im flüssigen Zustande, 28 im festen Zustande.

Vergleicht man diese Zahlen mit den vorhergehenden, so sieht man, dass bei der Vereinigung von Chlor mit irgend einem Elemente eine grössere Contraction Statt findet als bei der Verbindung von Brom mit demselben Elemente; die Bromüre ihrerseits sind condensirter als die Jodüre. Die meisten metallischen Jodüre haben ein Volumen, welches nahezu dem ihrer Elemente gleich ist, ja welches letzteres sogar überschreiten kann, wie z. B. H. Sainte-Claire Deville für Jodsilber angegeben hat; die Jodüre von Blei und Quecksilber verhalten sich ebenso und es ist wahrscheinlich, dass man für die Jodwasserstoffsäure in ihren Lösungen zu demselben Resultate kommen würde, wenn man die Dichte des freien flüssigen Wasserstoffs kennte. In der That kann das constante Volumen 35,5 C.-C., welches weiter oben gefunden wurde, angesehen werden als entsprechend dem Volumen der Wasserstoffsäure, welche neben dem Wasser existirt, oder einem kleineren Volumen, wenn man annimmt, dass, wie sehr wahrscheinlich ist, eine gleichzeitige Zusammenziehung beider Componenten Statt gefunden hat. Nun aber übertrifft das Volumen das des flüssigen Jods um 4,5 C.-C., eine Differenz, welche allen Analogien zu Folge nicht gut durch das Volumen von 1 Grm. flüssigen Wasserstoffs hervorgebracht werden kann.

Alle diese Umstände stehen, wie man erwarten konnte, im Verhältnisse zu der Wärmeentwickelung bei der Bildung der besprochenen Verbindungen aus den Elementen. Denn bei der Entstehung der Chlorüre wird mehr Wärme frei als bei der der Bromüre u. bei letzterer wieder mehr als bei der der Jodüre. Die Contraction aber ist, wie wir gesehen haben, um so grösser, je mehr Wärme entwickelt wird. Hiernach lässt sich der Satz aussprechen: Die Bildung von Verbindungen, welche eine nahezu constante Differenz zwischen ihren Molecularvolumen besitzen, entspricht auch einer nahezu constanten Differenz zwischen den dabei entwickelten Wärmemengen.

Die Bildung von 1 Aeq. alkalischen gelösten Chlorürs oder selbst festen Chlorürs aus den Elementen entwickelt nahezu 11 Cal. mehr als die des entsprechenden Bromürs und 26 Cal. mehr als die des Jodürs. Fast dieselben Zahlen findet man für die 3 Wasserstoffsäuren, in analogen Zuständen betrachtet; ebenso für die Bildung der sauren Chlorüre, Bromüre und Jodüre in der organischen Chemie.

Nun aber besitzen diese Verbindungen auch eine nahezu constante Differenz der Molecularvolumen: (J—Cl) = 17,3, (Br—Cl) = 7,3. Noch mehr; das Verhältniss dieser Differenzen $\frac{17,3}{7,3} = 2,4$ ist beinahe ganz gleich mit dem Verhältnisse der thermischen Differenzen $\frac{26}{11} = 2,4$; und es weicht auch nicht viel ab von dem analogen Verhältnisse zwischen den Differenzen der Aequivalente der drei Elemente

$$\frac{127-35,5}{81-35,5} = \frac{91,5}{45,5} = 2,0.$$

Mit anderen Worten, die Aenderungen des Volumens, welche durch die Substitution von Elementen in isomorphen oder wenigstens analogen Verbindungen hervorgebracht werden, sind beinahe proportional mit den Wärmemengen, welche bei dieser Substitution frei werden und beide hängen von der Differenz der Atomgewichte ab. Diese Relation, welche man nicht auf andere, mit einander nicht vergleichbare Elemente ausdehnen darf, scheinen anzudeuten, dass bei der Entstehung von isomorphen oder entsprechenden Chlorüren, Bromüren und Jodüren aus den Elementen unter

gleichen physikalischen Zuständen, z. B. in fester Form (alkalische Salze), in flüssiger Form (Acetylchlorür und Analoge), in gelöster Form (alkalische Salze oder Wasserstoffsäuren von gleicher Concentration), endlich in Gasform (Wasserstoffsäuren) — dass, sagen wir, bei dieser Entstehung die gleiche moleculare Arbeit geleistet wird. (C. r. **76**. 679.)

Ueber die fractionirte Destillation,

von

J. Alfr. Wanklyn.

Es erscheint eigenthümlich, dass man bis jetzt noch keine Theorie der fractionirten Destillation hat. Den Chemikern ist allgemein bekannt, dass man beim Destilliren einer Mischung von 2 verschieden flüchtigen Flüssigkeiten sowohl Antheile der schwerer flüchtigen in den ersten als auch Antheile der leichter flüchtigen in den letzten Theilen des Destillates findet. Andererseits steht es fest, dass trotz dieses Zusammendestillirens verschiedener Flüssigkeiten eine beinahe vollkommene Trennung durch die fractionirte Destillation erzielt werden kann, wenn man dieselbe nur mit der nöthigen Sorgfalt und in systematischer Weise ausführt. Vf. will in der vorliegenden Abhandlung die Grundzüge einer allgemeinen Theorie dieses Processes geben und darthun, wie es kommt, dass derselbe einerseits so mühevoll und andererseits bei richtiger Ausführung so erfolgreich ist.

Um eine klare Vorstellung von der Wirkung einer Beimengung zu erhalten, denken wir uns zunächst zwei Flüssigkeiten von genau gleicher Flüchtigkeit. In diesem Falle werden alle Fractionen des Destillates dieselbe Mischung haben wie die ursprüngliche Flüssigkeit. Nehmen wir die beiden Flüssigkeiten A und B und ihre relativen Mengen a und b, dann drückt a:b das Verhältniss aus, in welchem A und B sowohl in der ursprünglichen Mischung als auch in jeder Fraction des Destillates vorhanden sind. Wenn wir uns eine Vorstellung von der Wirkung der Wärme auf eine solche Mischung machen, so erkennen wir, dass die Wärmemenge, welche von jedem Bestandtheile der Mischung aufgenommen wird, proportional der Menge dieser Bestandtheile ist. Sind also a und b die relativen Mengen von A u. B, dann stellen auch a und b die von A und B in einer gegebenen Zeit aufgenommenen Wärmemengen dar. In dem angenommenen Falle ist die Flüchtigkeit von A u. B. gleich; deshalb müssen a und b, welche zugleich die ursprünglichen Mengen von A und B und die von diesen aufgenommenen Wärmemengen ausdrücken, auch die Ausdrücke für die relativen Mengen von A und B sein, welche in den von der Mischung entwickelten Dämpfen, mithin auch im Destillate vorhanden sind. Nimmt man nun an, dass die gemischten Flüssigkeiten eine ungleiche Flüchtigkeit besitzen, so werden die Dämpfe, welche sich beim Erwärmen der Mischung entwickeln, in ihrer Zusammensetzung verschieden von der der ursprünglichen Mischung sein. Nennt man v den Flüchtigkeitscoëfficienten von A, und v′ den Flüchtigkeitscoëfficienten von B, so sind av und bv′ die Ausdrücke für die relativen Mengen von A u. B, welche beim Destilliren als Dämpfe übergehen. Ist δ eine unendliche kleine zuerst übergehende Fraction, so hat man $\frac{bv\delta}{av + bv'}$ für die in dieser Fraction enthaltenen Menge von A, und $\frac{av'\delta}{av + bv}$ für die entsprechende Menge von B. Sonach bedeuten:

$a + b$ = relative Mengen von A und B in der ursprünglichen Mischung;
$av + bv'$ = relative Mengen von A und B in der ersten Fraction;
$\frac{av\delta}{av + bv'}$ = Menge von A in der ersten Fraction;
$\frac{bv'\delta}{av + bv'}$ = Menge von B in der ersten Fraction.

Nachdem die Fraction δ übergegangen ist, ist die Zusammensetzung der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit verändert, und nicht mehr a und b drücken die relativen Mengen der Bestandtheile aus, sondern vielmehr die Formeln:

$$\left(a - \frac{av\delta}{av + bv'}\right) \text{ und } \left(b - \frac{bv'\delta}{av + bv'}\right).$$

Um nun die in einer zweiten Fraction vorhandenen Mengen von A und B zu finden, muss man diese beiden letzten Werthe in den obigen Formeln für a u. b substituiren. Es ist einleuchtend, dass, je weiter die Destillation fortschreitet, die Zusammensetzung der aufeinanderfolgenden Fractionen des Destillates sich ändern muss. Ist v grösser als v', dann muss diese Menge progressiv zunehmen. Es ist ferner einleuchtend, dass, je grösser die Differenz zwischen v und v', ist um so schneller auch die Zusammensetzung der Fraction sich ändern muss.

Was den Flüchtigkeitscoëfficienten betrifft, so bedeutet derselbe etwas mehr als die Dampfspannung beim Siedepunkte der Mischung. Vf. hat bereits vor 10 Jahren gezeigt, dass man dabei auch die Dampfdichte in Rechnung ziehen muss, und auch Berthelot hat sich hierüber in gleichem Sinne geäussert. Der Flüchtigkeitcoëfficient umfasst also mindestens die Spannung und die Dichte des Dampfes. Aber auch die Wärme, welche bei der Dampfbildung latent wird, muss in dem Coëfficienten ihren Ausdruck finden, und überdies ist es möglich, dass auch die Adhäsion zwischen den Flüssigkeiten in gewissen Fällen in Betracht kommt, wodurch die Erscheinung noch complicirter wird. Ist t die Spannung und d die Dampfdichte, dann schlägt Vf. als Ausdruck für den Flüchtigkeitscoëfficienten die Formel $v = td^2$ vor. Er wird hierauf in einer späteren Mittheilung zurückkommen. Für jetzt kommt es nur darauf an, ins Auge zu fassen, dass bei der Destillation einer Mischung verschiedene Flüssigkeiten verschiedene Flüchtigkeitscoëfficienten haben und dass die Zusammensetzung der auf einander folgenden Fractionen des Destillates durch diese Coëfficienten und durch die relativen Mengen der ursprünglichen Mischung in der oben angegebenen Weise bedingt ist.

Vf. hat einige Versuche mit Flüssigkeitsgemischen gemacht, bei welchen A in überwiegend grösserer Menge vorhanden war als B. Wenn a im Verhältnisse zu b sehr gross ist, so wird $\frac{b}{a+b}$ nahezu gleich $\frac{b}{a}$; und nimmt man $v = 1$, so wird unter der gleichen Voraussetzung, dass a im Verhältnisse zu b sehr gross ist, $\frac{bv'}{av+bv'}$ nahezu $\frac{bv'}{a}$. Vf. hat 4 Versuche angestellt:

	a + b
Versuch I	1000000 + 1000
„ II	1000000 + 1,00
„ III	1000000 + 0,50
„ IV	1000000 + 0,20.

In diesen Fällen ist b in der Einheit der ursprünglichen Mischung gleich $\frac{b}{a+b}$ od. nahezu gleich $\frac{b}{a}$, nämlich:

Versuch I	$\frac{1000}{1001000}$ od. $\frac{1000}{1000000}$
Versuch II	$\frac{1}{1000001}$ od. $\frac{1}{1000000}$
Versuch III	$\frac{0,50}{1000000,5}$ od. $\frac{0,50}{1000000}$
Versuch IV	$\frac{0,20}{1000000,2}$ od. $\frac{0,20}{1000000}$.

In gleicher Weise ist unter den genannten Umständen die Menge B in einer Fraction des Destillates gleich $\frac{bv'}{av+bv'}$, oder nahezu $\frac{bv'}{a}$. Wenn es nun möglich wäre, eine unendlich kleine Menge des Destillates aufzufangen, so würden wir durch die Formel $\frac{bv'}{a}$ unmittelbar den Werth von b in einer Einheit des Destillates erhalten, und daraus ergäbe sich die Relation zwischen dem Werthe von B in einer Einheit der ursprünglichen Mischung und dem Werthe von B in einer Einheit des Destillates gleich $\frac{b}{a} : \frac{b}{a}v'$.

Obgleich man nun nicht mit unendlich kleinen Fractionen arbeiten kann, so kann man doch eine Reihe gleicher Fractionen auffangen, welche man als aus gleich vielen unendlich kleinen Fractionen bestehend ansehen kann. Bei jedem der obigen Versuche wurde ein Liter der Mischung angewendet und davon 50 C.-C. (oder $^1/_{20}$ des Ganzen) abdestillirt. Die Resultate waren folgende:

A = Wasser. B = Ammoniak.

	Ammoniakmenge in 1 Liter der ursprünglichen Flüssigkeit	Ammoniakmenge in d. ersten 50 C.-C. des Destillates
Versuch I	1000 Mgrm.	480 Mgrm.
„ II	1,00	0,50
„ III	0,50	0,235
„ IV	0,20	0,095.

Hieraus ergiebt sich, dass die Zusammensetzung des Destillates der der ursprünglichen Mischung proportional ist. Als Vf. anstatt 50 C.-C. 100 C.-C. abdestillirte, ergab sich das gleiche Resultat.

Um unter Annahme von v=1 den Werth von v′ aus den obigen Versuchen zu berechnen, muss man, da das Destillat $^1/_{20}$ der angewandten Menge beträgt, die Menge des in dem Destillate gefundenen Ammoniaks mit 20 multipliciren, um beide Flüssigkeiten mit einander zu vergleichen. Hieraus ergiebt sich, dass das Destillat 9,6 Mal stärker ist als die Originalflüssigkeit. Wären die 50 C.-C. eine unendlich kleine Menge, dann würde v′=9,6 sein; aber während des Ueberganges der 50 C.-C. hat sich die Stärke der ursprünglichen Lösung bedeutend geändert, nämlich von 1000 Mgrm. per Liter auf 520 Mgrm. Die Stärke des Destillates muss also während der Destillation in dem Maasse von 1000 : 520 abgenommen haben und daher liegt der wahre Werth von v′ zwischen 13 und 14. Vf. beabsichtigt, die Flüchtigkeitscoëfficienten verschiedener Flüssigkeiten zu bestimmen. (Phil. Mag. [4] **45.** 129.)

Technische Notizen.

Filzfärberei mit Anilinfarben. Zum Färben von Filzhüten lassen sich die Anilinfarben in allen Fällen anwenden. Man walkt mit der Lösung der Farbstoffe und bringt dieselben gleich im Anfange der Operation hinzu. Nach und nach kann man noch Farbstoff zufügen, um die Farben satt zu machen. Bringt man die Farbstofflösung erst zu Ende der Operation in die Walke, so wird leicht der Filz nicht durchgefärbt. Man kann auch das Haar direct färben und das gefärbte Haar walken. Zu diesem Zwecke macht man sich eine Lösung der Farbe in kochendem Wasser, lässt dieselbe erkalten und filtrirt. Man bestellt einen Kessel mit 30° C. warmen Wasser und bringt die nöthige Menge der Farbstofflösung hinein, rührt um und geht mit dem genetzten, in einem Korbe eingeschlossenen Haar in dieses Bad. Nach und nach erhitzt man das Bad auf 60° C., indem man den Korb fortwährend bewegt. Das Haar nimmt den Farbstoff aus dem Bade weg, und man hat nach Bedürfniss Farbstofflösung nachzusetzen. Zu diesem Zwecke entfernt man den Korb auf einen Augenblick aus dem Bade, giesst Farbstofflösung in dasselbe, rührt durch u. führt den Korb wieder ein. Der Korb wird nach erfolgter Färbung herausgenommen, und das Haar erkalten gelassen. Zeigt es sich dann, dass daselbe nicht gleichmässig durchgefärbt ist, so wendet man es, setzt dem Bade neuen Farbstoff zu und verfährt noch einmal, wie oben. Nach dem Abkühlen wird zuletzt gut gespült. Man kann die Lösungen der Anilinfarben auch sehr gut mit einander mischen, um verschiedene Mischfarben hervorzubringen, welche das Haar sehr hübsch färben. Für Braun empfehlen sich die Abfallproducte vom Fuchsin, welche als Cerise, Marron etc. in den Handel kommen. Diese geben mit Indigcarmin und Pikrinsäure unter Zusatz von ein wenig Schwefelsäure prachtvolle Nüancen von Braun. Zur Herstellung des beliebten Bismarck kann man eine Auflösung von Manchesterbraun benutzen, welche durch Zusatz von Indigcarmin, Pikrinsäure und Fuchsin in jeder Art zu nüanciren ist. (Reimann's Färberztg.; Pol. C.-Bl. **27.** 469.)

Ueber die Zinngewinnung auf der Insel Banka, von W. Bredemeyer. Das Zinn tritt in Banka als *Stromzinn* (schwarz und zuweilen hellbraun) und als *Gangzinn* auf. Gegenwärtig betreibt die holländische Regierung ihre Werke in Banka allein auf Stromzinn, welches in den Thälern ausserordentlich massenhaft abgelagert ist. Die Lagerstätten sind 9—30 Fuss tief und bestehen aus Lehm, rothem und blauem Thone, groben und feinem Sande und Zinnerz. Die Zinnlager sind gewöhnlich 3—22 Zoll mächtig; an einigen Stellen kommen sie jedoch noch mächtiger vor. Die Gruben werden sämmtlich unter der Aufsicht europäischer Ingenieure betrieben, mit Belegschaften von 60—300 Arbeitern. Die Bearbeitung dieser mit offenem Tagebau betriebenen Gruben wird vom unteren Theile des Thales an in Angriff genommen. Vor deren Beginn wird ein Damm quer durch das Thal gezogen, und das sich dahinter sammelnde Wasser in Gräben abgeleitet, die zugleich auch zum Waschprocess benutzt werden. Die Behandlung des Zinnerzes ist sehr einfach. Nach der Waschung röstet man das Mineral in einem Reverberirofen, um Arsenik zu entfernen und die Schwefelmetalle von Eisen und Kupfer abzusondern. Die gerösteten Massen werden in grosse Wasserbehälter gebracht, wo die Sulphate von Eisen und Kupfer sich auflösen, und die Oxyde von Zinn, Eisen und Kupfer sich niederschlagen. Die Oxyde werden, nachdem sie an der Luft abgetrocknet sind, in einem Schachtofen von 9 Fuss Höhe, der aus einem mit feuerfestem Thone ausgefütterten gusseisernen Cylinder besteht, und in welchen durch Bälge unten Luft eingeblasen wird, mit Holzkohlen verschmolzen. Das reducirte Zinn läuft mit der Schlacke durch das Stichloch in den Stichherd vor dem Ofen ab. Von Zeit zu Zeit wird die flüssige Schlacke abgezogen, und wenn der Stichherd ganz mit Zinn angefüllt ist, wird dasselbe in einen zweiten Herd abgestochen. In diesem sondern sich die mit dem Zinne noch verbunden gebliebenen fremdartigen Substanzen beim Polen aus. Nach dieser Methode wird in Banka ein Zinn producirt, welches als das beste auf dem Markte anerkannt ist. Es ist weich, biegsam, leicht streckbar, sehr rein, von einer glänzend bläulich weissen Farbe und schmilzt sehr leicht. Das Gouvernement versorgt die Chinesen, welche als Arbeiter fungiren, nur mit Bergwerks-Ingenieuren, Aufsehern und Oefen. Alles Uebrige, Werkzeuge, Kettenpumpen etc., haben sie sich selbst zu beschaffen. Sie empfangen vom Gouvernement 5,09 Dollars für jede 100 Pfd. gegossenes Zinn. Der reine Gewinn für das Gouvernement betrug, während Vf. in Banka war, etwa 5 Mill. Dollars jährlich. Die Zinnlager sind sehr reich und von grosser Ausdehnung. Die bedeutendsten derselben befinden sich in den Hügeln von Merawang, Bockit, Pelawang, Soengi, Sean und Paceo. (B.- u. Hüttenm. Z. **32.** 81.)

Klebmittel für künstliche Wurstdärme, von Jul. Stinde. Die Anfertigung der Därme von Pergamentpapier, welche bekanntlich in dem Feldzuge von 1870—1871 als Hülle der Erbswurst eine wichtige Rolle gespielt haben, fand Anfangs ein Hinderniss in dem Umstande, dass das Pergamentpapier sich nicht dauerhaft kleben liess. Man besass kein Klebmittel, welches dem kochenden Wasser widerstanden hätte. Die mit der Nähmaschine hergestellten Därme liessen das Fett aus den Stichlöchern heraus fliessen und konnten nicht gebraucht werden. Die Berliner Erbswurstfabrik erhielt jedoch plötzlich das erwünschte Klebmittel, und die Fabrication gewann eine ungeahnte Ausdehnung. Das Verfahren der Herstellung der Därme wird, so viel Vf. weiss, noch geheim gehalten; er glaubt aber annehmen zu dürfen, dass es mit dem seinigen übereinstimmt, und

dass ein mit der Photographie vertrauter Chemiker der erste Erfinder dieser Methode gewesen ist. Die Fabrication der Wurstdärme kann in folgender Weise ausgeführt werden: Man schneidet Pergamentpapierstreifen von der Länge und Breite, dass sie gerundet das gewünschte Wurstformat liefern, feuchtet die Streifen und legt sie glatt auf einander. Das Papier kann Tage lang feucht liegen, ohne sich zu verändern. Vor dem Kleben breitet man die feuchten Streifen so aus, dass jeder Streifen 1—2 Cmtr. unter dem nächsten hervorsteht. Dann werden die vorstehenden Flächen mit dem Klebmittel bestrichen, und der Rand wird übergebogen und mit einem Falzbein angedrückt. Das Klebmittel wird bereitet aus Gelatinelösung von Klebconsistenz, welcher 3 p. c. doppelt-chromsaures Kali hinzugefügt wird. Auf 1 Lit. Gelatine- oder Leimlösung von solcher Stärke, dass sie gut klebt, genügen 25—30 Grm. fein zerriebenes rothes chromsaures Kali. Wenn das Papier mit diesem Leim, der im Wasserbade schwach erwärmt wird, geklebt wurde, legt man die Streifen auf Weidenhorden und trocknet sie rasch. Die getrockneten Streifen werden dem Lichte ausgesetzt (wobei der Leim bekanntlich eine in Wasser unlösliche Verbindung mit Chromoxyd bildet), bis der gelbe Leim bräunlich wird, worauf sie in einer hinreichenden Menge Wasser, dem man 2—3 p. c. Alaun zugesetzt hat, ausgekocht werden. Das langsame Kochen wird so lange fortgesetzt, bis alles chromsaure Kali ausgezogen ist; dann wäscht man in kaltem Wasser und trocknet. Die so erhaltenen Pergamentdärme reissen nicht an der Klebstelle, trennen sich in kochendem Wasser nicht von einander und sehen, wenn weisse Gelatine genommen wurde, sehr appetitlich aus. (Phot. Arch. **14.** 2.)

R. Böttger giebt an, dass man ein ähnliches Resultat, wie mit der Chromgelatine, auch durch Anwendung einer concentrirten Auflösung von Cellulose (Baumwolle) in Kupferoxyd-Ammoniak erhält. Bestreicht man nämlich die zwei Längsseiten eines schmalen ungeleimten Papierstreifens (von etwas starkem schwedischen Filtrirpapier) damit, klebt die bestrichenen Ränder zusammen, lässt vollkommen austrocknen u. zieht dann das Ganze schnell durch Schwefelsäure von geeigneter Concentration (ein erkaltetes Gemisch von 2 Raumtheilen rauchender Schwefelsäure und 1 Raumtheil Wasser), so erhält man nach gehöriger Manipulation (Entsäuren, Auswaschen etc.) eine Hülle von vegetabilischem Pergament, welche auf das Frappanteste einem Wurstdarme gleicht. (Pol. Notizbl. **28.** 57.)

Theeproduction und -Consumtion. Die Gesammtproduction von Thee beträgt jetzt jährlich 218—220 Mill. Pfund. Davon lieferte China im Jahre 1868 186,3, 1869 189,4 Mill. Pfd. Der Export Japans, welcher im Jahre 1867 nur ca. 10 Mill. Pfd. betrug, war 1869 bereits auf 14,8 Mill Pfd. gestiegen. Von Ostindien, dessen Theeausfuhr 1851 nur 262000 Pfd. und 1861 noch kaum $1^1/_2$ Mill. Pfd. erreichte, sind in den Jahren 1867/1868 bis 1869/1870 beziehentlich 7,8, 11,5 und 12,7 Mill. Pfd. exportirt worden, während der eigene Verbrauch ca. 4 Mill. Pfd. betragen hat. Von Java und Madura endlich wurden 1870 ca. 2,2 Mill. Pfd. verschifft. Der jährliche Consum von Thee hat nach dem Durchschnitte für 1868—1871 pro Kopf der Bevölkerung betragen in

Grossbritannien	3,280 Zollpfd.	Deutschland	0,040 Zollpfd.
Nordamerika	1,027 „	Frankreich	0,019 „
den Niederlanden	0,896 „	Belgien	0,016 „
Dänemark	0,290 „	Schweden	0,015 „
Russland	0,244 „	Oesterreich-Ungarn	0,010 „
der Schweiz	0,058 „	Italien	0,0012 „

Der Consum hat, ähnlich wie der des Kaffees, mit der Verminderung der Zölle, dem steigenden Wohlstande, sowie mit der Verbesserung der Verkehrsmittel und der dadurch erleichterten Zufuhr zugenommen. (Pol. C.-Bl. **27.** 471.)

Talg zu reinigen, um ihn allseitig brauchbar zu machen, von H. Treutlen. Der frische Talg wird in siedendem Wasser geschmolzen und wenn er sich möglichst aufgelöst hat, also heiss, mit demselben durch ein leinenes Filtrum gedrückt; darauf wird er mit dem Wasser zum Sieden gebracht und sorgfältig abgeschäumt; dann durch Abkühlung zum Erstarren gebracht und mit Wasser ausgewaschen, und schliesslich von demselben durch Ausdrücken sorgfältig befreit. Man kann ihn darauf in mässiger Wärme schmelzen und in irdenen Gefässen, welche mit Blase, Papier oder gut schliessendem Deckel gut verdeckt sind, aufbewahren. Ist das Leinenfiltrum nicht dicht genug gewesen, so dass noch andere Bestandtheile als der flüssige Talg u. das Wasser durchgegangen sind, so ist es gut, die Filtration zu wiederholen. So gewonnener Talg lässt sich zu gewöhnlichen Speisen, zu Pomaden, durch Zusatz von reinem Olivenöle, zu Salben und Pflaster, durch Zusatz von weissem Wachs, verwenden und erhält sich, gut aufbewahrt, so geruchlos, wie man ihn gewonnen hat, sehr lange. (Pol. J. **207.** 516.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 20. **Chemisches Central-Blatt.** 14. Mai 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. A. Norton, Ueber die *mechanische Wärmetheorie*. (Sill. Americ. Journ. [3] **5**. 186.)

H. Lasne, Ueber eine *hydraulische Luftpumpe*. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 291.)

Benevides, Ueber die *Flammen comprimirter Gase*. (Ann. Chim. Phys. [4] **28**. 358.)

Land, *Verbesserte Spritzflasche*. Dieselbe hat im Halse dicht unterhalb des Korkes ein seitlich eingeschmolzenes Glasrohr, welches in geeigneter Weise mit einem Kautschukball verbunden ist, durch dessen Zusammendrückung man den Wasserstrahl erzeugt. (Americ. Chem. **3**. 221.)

Wolc. Gibbs beschreibt einige *Abänderungen an Laboratoriumsapparaten*. Um das Verspritzen oder Decreptiren von Salzlösungen beim Eindampfen zu verhüten, wendet Vf. einen *ringförmigen Gasbrenner* an, welcher folgendermaassen eingerichtet ist. Eine hohle ringförmig gebogene Röhre hat einen hohlen Stiel und kann durch eine mit diesem verbundene Schraubzwinge auf der Stange eines gewöhnlichen Lampen- oder Retortenhalters auf- und abgeschoben werden. Der Stiel geht nahe an der Schraubzwinge in zwei kurze Röhrenenden aus, welche je mit einem Hahne versehen sind. Die eine derselben dient zur Zuleitung von Leuchtgas, die andere zur Zuleitung von Luft, welche sich in dem Stiele mischen. Endlich ist der ringförmig gebogene Theil der Röhre inwendig mit vielen kleinen Löchern durchbohrt, aus welchen das Leuchtgas in kleinen Flammen brennt, die sämmtlich nach dem Centrum des Ringes gerichtet sind. Man regulirt den Gas- und Luftstrom, welcher durch ein Gebläse erzeugt wird, und hat dann eine beliebig lange mit constanten Flammen fortbrennenete Lampe. Der Tiegel, in welchem man verdampfen will, wird in das Centrum des Ringes gebracht und auf einen umgekehrten Thontiegel gestellt. Die Höhe des Ringes wird so regulirt, dass die Flammen die Aussenwand des Tiegels zuerst dicht unterhalb des Randes berühren. Dann schraubt man in dem Maasse, als die Flüssigkeit verdampft, den Ring allmälig tiefer, bis man zuletzt den Boden erreicht. Mit einer geringen Uebung bringt man es auf diese Weise fertig, selbst Lösungen von Chlornatrium vollständig zur Trockne zu bringen, ohne dass die geringste Spur verspritzt oder decrepitirt. Solche Ringbrenner von verschiedenen Durchmessern liefern Rohrbek und Goebeler, 4 Murray street, New-York.

Um beim *Glühen von Niederschlägen* unter Zuleitung eines Gasstroms (durch den Deckel) Verlust durch mechanisches Fortreissen von Partikeln zu vermeiden, wendet Vf. einen kleinen dünnwandigen Meniscus von porösem Thone an, welchen er so in den Tiegel bringt, dass die convexe Fläche nach oben kommt. Hierauf wird der Deckel, welcher in bekannter Weise mit einem Porcellanzuleitungsrohre verbunden ist, aufgesetzt u. das Gas während des Glühens eingeleitet. Der Niederschlag kommt jetzt nur durch Diffusion mit dem Gase in Berührung und ein Verlust ist somit unmöglich. (Sill. Ann. Journ. [3] **5**. 115.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

R. D. Silva hat bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über *Isopropylverbindungen* das von Schorlemmer zuerst dargestellte Diisopropyl erhalten, indem er Natrium, Silber- oder Natriumamalgam auf reines Jodisopropyl einwirken liess. Bei Anwendung von Natrium erfolgt die Reaction bei 120°. Aber man erhält nur wenig Diisopropyl, dagegen viel Propan und Propylen. Natriumamalgam wirkt erst bei 140° ein. Aber auch in diesem Falle entsteht wenig Diisopropyl u. unter den Gasen findet sich ein bei 130° siedender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CH_2—C_3H_7 \\ \quad | \\ CH—C_3H_7 \\ \quad | \\ CH_3. \end{array}$$

Denselben Kohlenwasserstoff erhielt Vf. auch bei einem Versuche, den er zur Bildung von Zinkisopropyl angestellt hatte. Dagegen hat ihm die von Schorlemmer angegebene Methode (Behandlung von in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöstem Jodisopropyl mit Natrium) keine Resultate ergeben. Als Ursache dieses Misslingens hat er die Anwendung des absoluten Aethers erkannt. Sobald man nämlich dem Gemenge einige Tropfen Wasser zusetzt, so beginnt die Reaction sofort und man erhält, wie Schorlemmer angiebt, eine ziemlich gute Ausbeute an Diisopropyl. Nach dem Vf. bewirkt der nascirende Wasserstoff die Reaction.

$$2C_3H_7J + Na_2 + 2H_2O = (C_3H_7 — C_3H_7) + 2NaHO + 2HJ$$
$$2HJ + 2NaHO = 2NaJ + 2H_2O.$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Diisopropyl wurden die schon von Schorlemmer dargestellten Chloride $C_6H_{13}Cl$ und $C_6H_{12}Cl_2$ erhalten, welche sich mit Wasser bei 145—150 verseifen. Aus jenem entsteht ein nicht gesättigter Kohlenwasserstoff C_6H_{12}, aus diesem eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die Brom in der Kälte nicht aufnimmt. Mit Essigsäure und essigsaurem Silber behandelt giebt das erste Chlorid einen Essigäther. (Bull. Soc. Chim. Par. **18**. 529.)

Ferner berichtet Silva über die Einwirkung von essigsaurem Silber auf Bromdiisopropyl $C_6H_{12}Br_2$, wodurch bei Gegenwart von wasserfreiem Aether bei 140—145° in zugeschlossenen Röhren ein Diacetat $C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$ entsteht. Die geringe Menge dieses Productes gestattete keine Analyse. Vf. nimmt aber an, dass hier ein *zweifachessigsaures Hexylenglykol* vorliegt. Durch Verseifung des Bromdiisopropyls erhält man eine angenehm riechende bei 185° siedende Flüssigkeit, deren Analyse Zahlen für die Formel des Hexylenoxydes, eines Isomeren des Pinakolins ergab. Das durch Verseifen des oben erwähnten $C_6H_{12}Cl_2$ erhaltenen Productes ist wohl mit diesem identisch. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 147.)

Berthelot, Darstellung von *Propionsäure* mittels Kohlenoxyd. Wässrige Alkalien absorbiren das Kohlenoxyd unter Entstehung von Ameisensäure. Wendete man statt der wässrigen alkalischen Lösungen alkoholische an, so war zu vermuthen, dass hierdurch die Darstellung höherer Fettsäuren gelingen würde, indem sich die Elemente des Alkohols bei der Reaction betheiligten:

$$C_2O_2 + KHO_2 = C_2HKO_4 \text{ (Formiat)}$$
$$C_2O_2 + C_4H_5KO_2 = C_6H_5KO_4 \text{ (Propionat).}$$

Vf. hat erkannt, dass diese Reaction in der That Statt findet, aber dass nur eine geringe Menge des Kohlenoxydes in dieser Weise verbraucht wird, während der grösste Theil in Ameisensäure übergeht (Chim. organ. fond. sur la synthèse **1**. 204. Ann. Chim. Phys. [3] **61**. 465). Hagemann hat dieselbe Reaction (C.-Bl. 1871. 685) beschrieben. Vf. würde auf diesen Gegenstand nicht zurückkommen, wenn nicht der Mechanismus der Reaction eine besondere Beachtung verdiente. Vf. hat nämlich zuerst die Ursache der vorwiegenden Bildung von Formiat in der Gegenwart von Wasser in dem alkalischen Alkoholat erblickt. Indessen erfolgt die Absorption von Kohlenoxyd bei Gegenwart von Alkohol viel rascher als bei Gegenwart von Wasser. Um hierüber ins Klare zu kommen, wurde der Versuch mit Bariumalkoholat $C_4H_5BaO_2$, in Alkohol gelöst, ausgeführt. Diese Lösung absorbirt das Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, wobei eine in absolutem Alkohole lösliche, mit dem Bariumpropionat isomere Verbindung, das *Bariumäthylformiat* entsteht:

$$C_4H_5BaO_2C_2O_2 \text{ oder } C_4H_4(C_2HBaO_4) \text{ Aethylformiat}$$
$$C_6H_5BaO_4 \qquad \text{Propionat.}$$

Vf. hat diese Verbindung schon früher als den Typus einer neuen Classe von mit den fetten Säuren isomeren Säuren beschrieben und gezeigt, dass es sich alsbald unter dem Einflusse von Wasser in Ameisensäure und Alkohole zerlegt. Diese Entstehung des Bariumäthylformiates und der alkalischen Formiate im Allgemeinen bildet den Schlüssel der Reaction. Sie findet übrigens gleichzeitig mit der Entstehung einer kleinen Menge von isomerem Propionat Statt, mit einem Worte, die beiden isomeren Körper entstehen gleichzeitig, aber in

sehr ungleichen Mengen, je nachdem das Kohlenoxyd vorwiegend auf Aethylverbindungen oder auf Wasser wirkt. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 160.)

Pierre und Puchot, Untersuchungen über die *Propionsäure*. Die durch Oxydation von Gährungspropylalkohol dargestellte Propionsäure besitzt im reinen Zustande u. a. folgende Eigenschaften: Wird sie durch wiederholte Destillation bis zum Maximum ihrer Concentration gebracht, so enthält sie die Elemente von 1 Aequ. Wasser, von welchem sie durch Destillation nicht befreit werden kann. Sie entspricht dann der Formel $C_6H_6O_4 = C_6H_5O_3,HO$. In diesem Zustande höchster Concentration siedet sie regelmässig bei 141,5 unter mitlerem Druck von 760 Mmtr.; spec. Gewicht 1,0143 bei 0°. Das bei etwa 20—25° durch Krystallisation erhaltene Bariumsalz enthält 1 Aequ. Krystallwasser und entspricht der Formel $C_6H_5O_3,BaO,HO$. Das krystallisirte Silbersalz ist wasserfrei $C_6H_5O_3,AgO$. (Ann. Chim. Phys. [4] **28**. 71.)

Maumené, *Darstellung von Methylalkohol* durch unvollkommene Verbrennung von Sumpfgas. Näheres hierüber ist in der Quelle nicht gesagt. Der Alkohol soll sich unter den Condensationsproducten befinden. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 243.)

Friedel und Silva, Verfahren zur *Darstellung grösserer Mengen von Pinakon*. Man bringt in eine Reihe von 14—16 Kolben eine Lösung von Kaliumcarbonat (von solcher Concentration, dass sie Aceton nicht mehr merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird), vertheilt 600—700 Grm. Aceton in dieselben und wirft 200—250 Grm. Natrium in erbsengrossen Stücken hinein. Letzteres sinkt in der Acetonschicht unter und gelangt zur wässrigen Schicht, wo es Wasserstoff entwickelt, der fast vollständig fixirt wird. Nach vollendetem Eintragen unterwirft man die obere Schicht der fractionirten Destillation und erhält so 250—300 Grm. rohen Isopropylakohol und 60—75 Grm. wasserfreies Pinakon, welches man in Wasser auflöst und krystallisiren lässt. Das erhaltene Hydrat ist sogleich rein. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 289; Chem. Ber. **6**. 267.)

Berthelot, Ueber die *Aethylschwefelsäure*. Vf. veröffentlicht nachträglich Untersuchungen, die er früher mit Péan de Saint-Gilles ausgeführt hat, von denen er glaubt, dass sie jetzt, da das schwefelweinsaure Natron therapeutische Anwendung gefunden hat, nicht ohne Interesse sein werden. 1. *Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol*. Hierbei treten je nach der Temperatur verschiedene Producte auf. Wenn man nach und nach die beiden vorher abgekühlten Körper mischt und jede Erhitzung während der Mischung vermeidet, so tritt zuerst gar keine Einwirkung ein, aber nach längerer Zeit entsteht eine Modification der Aethylschwefelsäure, deren Salze sich von denen der gewöhnlichen unterscheiden und sich durch Sieden in letztere umwandeln. Die Existenz dieser zuerst von Svanberg beobachteten, nachher von Gerhardt näher beschriebenen Säure ist neuerlich von Erlenmeyer bestritten worden (C.-Bl. 1872. 449), indessen, wie Vf. glaubt, mit Unrecht. Erlenmeyer habe nicht mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln gearbeitet, und deshalb auf zwei verschiedenen Wegen gleich gewöhnliche Aethylschwefelsäure erhalten, so dass er nachher die Salze einer und derselben Säure miteinander verglich. Die Existenz dieser besonderen äthylschwefelsauren Salze, welche veränderlicher sind als die gewöhnlichen, mag eine von den Ursachen der freiwilligen Veränderung der zum industriellen Gebrauche bestimmten Salze sein. Vf. wird weiter unten angeben, wie dies zu verhüten ist. — Conc. Schwefelsäure mit absolutem Alkohole zu gleichen Volumen und ohne besondere Vorsichtsmaassregeln gemischt, entwickelt lebhaft Wärme und giebt gewöhnliche Aethylschwefelsäure. Die Quantität dieser Saure, welche unmittelbar entsteht, ist je nach der Art der Mischung verschieden, d. h. je nach dem Grade der örtlichen Erhitzung und den relativen Mengen der Substanzen, die an denjenigen Stellen miteinander in Berührung kommen, wo Alkohol und Säure sich miteinander mischen. Als Vf. z. B. ohne Vorsichtsmaassregeln ein Gewichtstheil conc. Säure und 5 Gewichtstheile Alkohol gemischt hatte, fand er nach Verlauf einer Stunde 10 p. c. und nach Verlauf von 24 Stunden 26 p. c. der Säure in Aethylschwefelsäure umgewandelt. Als er hingegen mit Vorsicht 1 Gewichtstheil Säure u. 2 Gewichtstheile Alkohol mischte, betrug die umgewandelte Menge nach Verlauf 1 Stunde fast 0, und nach Verlauf von 24 Stunden kaum einige Procente, obwohl der Ueberschuss der Säure im Vergleich mit dem vorhergehenden Versuche die Vereinigung hätte begünstigen müssen. Wie indess auch der Anfang dieser Erscheinungen verlaufen mag, so vollendet sich mit der Zeit die Bildung bis zu einer gewissen Grenze, welche nicht überschritten wird. Concentrirte Säure und absoluter Alkohol zu gleichen Aequivalen gemischt gaben nach 24 Stunden 56,0, nach 90 Stunden 59,0 und nach 147 Tagen 58,8 p. c. Aethylschwefelsäure von der angewandten Schwefelsäure. Die letztere Grenze wurde nicht überschritten. Die Reaction wird durch Erwärmung beschleunigt. Als man das Gemenge 4 Stunden lang auf 100° erhitzt hatte, waren 56,0 p. c. Aethylschwefelsäure entstanden. Gleichwohl darf man die Erhitzung nicht zu lange fortsetzen. Denn als man 10 Stunden lang auf 100° erhitzte, fanden sich nachher nur 42,0 p. c. Aethylschwefelsäure gebildet. Diese rückläufige Reaction ist durch die Bildung von gewöhnlichem Aether bedingt, welcher auf Kosten der Aethylschwefelsäure entsteht, und wobei Schwefelsäure regenerirt wird. — Die Aetherbildung wird weit ergiebiger, wenn man die Temperatur bis 145° erhöht; bei 160 bis 170°

bildet sich Aethylen in Folge einer tiefer gehenden Reaction, obwohl bei dieser Temperatur die Aethylschwefelsäure noch bestehen kann; es tritt hier ein Gleichgewichtszustand zwischen der letzteren Säure, dem Aether, dem Aethylen, der freien Schwefelsäure, dem Alkohole und dem Wasser ein. Hieraus folgt, dass man, um die günstigsten Bedingungen für die Bildung der Aethylschwefelsäure zu erhalten, die Temperatur auf 100° steigern und auf diesem Punkte einige Augenblicke erhalten muss. Dagegen ist jede weitere Temperaturerhöhung zu vermeiden. — 2. *Reaction von Wasser auf Aethylschwefelsäure und deren Salze.* Der Einfluss des Wassers bei der Entstehung der Aethylschwefelsäure geht dahin, dass bei Anwendung von gleichen Aequivalenten conc. Säure und Alkohol die Bildung der Säure einem Grenzwerthe (59 p. c.) zustrebt. Das Wasser ist ein Product der Aetherification. Es zersetzt die reine Aethylschwefelsäure, was man durch directe Versuche darthun kann, und diese Zersetzung erreicht denselben Grenzwerth, wie die reciproke Reaction. Zwischen den 4 Körpern Alkohol, Schwefelsäure, Aethylschwefelsäure und Wasser besteht daher ein Gleichgewicht, gerade so wie bei der Entstehung der zusammengesetzten Aether. Nur ist der Grenzwerth nicht derselbe, wahrscheinlich, weil die zweibasischen organischen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Weinsäure, zu gleicher Zeit zwei Verbindungen geben: einen neutralen Aether und einen sauren Aether. Die Schwefelsäure dagegen giebt mit Alkohol unter den genannten Bedingungen nur eine Aethersäure und keinen neutralen Aether. Wenn aber auch der Grenzwerth nicht derselbe ist, so sind doch die Erscheinungen bei der Bildung der Schwefelweinsäure im Allgemeinen dieselben. Das erwähnte Gleichgewicht zwischen den genannten 4 Körpern scheint durch die Temperatur nicht alterirt zu werden, wenigstens so lange nicht als sich dabei keine neuen Körper (gewöhnlicher Aether oder ölbildendes Gas) bilden. In der That wurde der Grenzwerth für gleiche Aequivalente in der Kälte und nach einigen Wochen gleich 59 p. c. u. bei 100° nach einigen Stunden gleich 56 p. c. gefunden. Der Grenzwerth wird dagegen durch die relativen Mengen der 4 Körper geändert. Insbesondere bewirkt Wasser, welches von Anfang an zugegen war, beträchtliche Erniedrigung und verlangsamt ausserdem die Reaction. Vf. fand für folgende beiden Mischungen: 1. $SO_4H + C_5H_6O_2 + \frac{1}{3}HO$* u. 2. $SO_4H + C_4H_6O_2 + 1\frac{1}{3}HO$ die folgenden Grenzwerthe:

	40 Stdn.	90 Stdn.	20 Tage	147 Tage
1.	56,0	57,4	59,0	58,8
2.	13,2	21,2	41,2	54,8

Alkohol mit 25 p. c. Wasser giebt nach Ablauf von einem Monate nur 8 p. c. Aethylschwefels. Daher ist die Gegenwart von Wasser als ein Hinderniss der Entstehung der Aethylschwefelsäure anzusehen. Fügt man umgekehrt Wasser zu bereits fertig gebildeter Aethylschwefelsäure oder zu einem Salze derselben, so tritt Zersetzung ein, unter Reproduction von Alkohol und Schwefelsäure; diese verläuft in der Kälte langsam, rasch bei 100°, sie ist aber in allen Fällen unvermeidlich, gerade so wie für alle anderen Aether. Daher übt das Wasser einen wohl zu beachtenden Einfluss bei der Darstellung und Aufbewahrung der ätherschwefels. Salze aus. Uebrigens geht die Zersetzung der Salze langsamer von Statten als die der Säure selbst. Daher können die Salzlösungen selbst zur Krystallisation eingedampft werden, ohne Zerstörung zu erleiden, allein man darf doch ein Salz nicht zu lange in Lösung aufbewahren. Die Zersetzung der Salze bietet einige beachtenswerthe Erscheinungen dar. Hat sie einmal begonnen, so beschleunigt sie sich mehr u. mehr, weil die regenerirte Schwefelsäure einen Theil der Aethylschwefelsäure frei macht. Nun aber wird letztere durch Wasser rascher zersetzt, als die neutralen Salze. Bei der Zersetzung durch Abdampfung, wobei der Alkohol verjagt wird, macht jedes Aequivalent Schwefelweinsäure 2 Aeq. Schwefelsäure frei. Hierdurch werden 2 Aeq. Aethylschwefelsäure abgeschieden, welche ihrerseits wiederum 4 Aeq. freie Schwefelsäure geben u. s. f., woraus sich die zunehmende Beschleunigung der Zersetzung erklärt. Dieselben Erscheinungen treten auch bei der Aufbewahrung der äthylschwefels. Salze ein, wenn auch selbstverständlich viel langsamer. Hieraus ergiebt sich, dass es vortheilhaft ist, die Lösungen der Salze während der Verdampfung sowie bei der Aufbewahrung immer schwach alkalisch zu erhalten, was man leicht dadurch erreicht, dass man wenig neutrales oder zweifach-saures kohlensaures Natron zusetzt, welches bei der Krystallisation in der Mutterlauge bleibt. Hierdurch wird die Zersetzung bedeutend verlangsamt, doch nicht vollkommen verhindert. Vf. wirft die Frage auf, ob ein neutrales äthylschwefels. Salz sich im krystallisirten Zustande aufbewahren lasse? Wie sich ein solches Salz ohne Krystallwasser verhalten würde, lässt sich nicht entscheiden, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, ein derartiges Salz herzustellen. Alle schwefelsauren Salze enthalten Krystallwasser; alle verändern sich auch nach einer gewissen Zeit, wie die Erfahrung gezeigt hat. Die Veränderung geht übrigens immer in der gleichen Weise von Statten. Einige Krystalle fangen an zu effloresciren, werden sauer, und dann zersetzt sich die ganze Masse allmälig. Jedenfalls beginnt die Zersetzung mit der Abscheidung von einer geringen Menge Krystallwasser,

---

* Es wurde gewöhnliche conc. Schwefelsäure angewendet, welche, wie man weiss, $\frac{1}{3}HO$ mehr enthält als dem ersten Hydrate entspricht.

welches dann in der oben gegebenen Weise wirkt. So lange die Krystalle äusserlich unverändert erscheinen und ihren festen Zustand behalten, sind sie beständig, sobald aber die Efflorescenz beginnt, setzt sich die Zersetzung unaufhaltsam fort. Ganz zu verhüten wird die Zersetzung wohl nicht sein, doch müsste sie sich jedenfalls sehr verlangsamen, wenn man nur solche Krystalle aufbewahrte, die sehr sorgfältig von der Mutterlauge befreit sind, und sie an einem Orte hält, dessen Temperatur sich wenig oder gar nicht verändert. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 295.)

Franchimont, Ueber die *Dibrombernsteinsäure*. Vf. hat diese Säure durch Erhitzen von Brom, Bernsteinsäure und Wasser auf 130—140° dargestellt; das auf diesem Wege erhaltene Product scheint ein Gemenge der beiden isomeren Dibrombernsteinsäuren zu sein. Die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure kann man daraus durch wiederholtes Behandeln mit siedenden Wasser, wobei die Isodibrombernsteinsäure in Bromwasserstoff und eine der Brommaleinsäuren zerfällt, rein erhalten. Durch Einwirkung des Aethers der Brommaleinsäure auf Natriumacetatäther wurde eine Säure erhalten, welche *Aconitsäure* zu sein scheint. In der Absicht, zur *Synthese der Citronensäure* zu gelangen, hat Franchimont mit dem sauren monobromäpfels. Natrium Versuche angestellt; auch versuchte er die Aconitsäure in Citronensäure umzuwandeln. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 241.)

G. Bouchardat, *Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffäther des Mannits*. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 199.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

E. Grimaux, Ueber die *Derivate des Naphtalintetrachlorürs*. Wenn man dieses Chlorür einige Tage lang mit der 30fachen Menge Wasser kocht, so verseift es sich theilweise und giebt eine Art Glykol von der Formel $Θ_{10}H_8Cl_2(ΘH)_2$, worüber Vf. früher (C.-Bl. 1872. 421. 452) berichtet hat. Später hat er über das Diacetat und Dibenzoat des Körpers berichtet, wonach sich derselbe als ein 2-atomiger Alkohol darstellt u. deshalb den Namen Dichlornaphthydrenglykol erhalten hat (C.-Bl. 1872. 566). Es war interessant, zu versuchen, ob sich das Chlor darin nicht vielleicht durch Hydroxyl oder durch Wasserstoff würde ersetzen lassen, um in ersteren Falle einen 4atomigen Alkohol, im letzteren Naphthydrenglykol zu gewinnen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche haben andere Resultate gegeben und sind geeignet, neue Beiträge zur Geschichte der Additionsverbindungen der aromatischen Reihe zu liefern. Wenn man eine wässrige Lösung von *Dichlornaphthydrenglykol* mit Zinkstaub destillirt, so condensiren sich mit den Wasserdämpfen feine weisse Nadeln, welche sich bei genauerer Untersuchung als identisch mit *α-Naphtol* $Θ_{10}H_7ΘH$ erwiesen (Schmelzp. 96°, löslich in Wasser, sublimirbar, Violetfärbung durch Chlorkalk). Die Reaction entspricht der Gleichung $Θ_{10}H_8Cl_2(ΘH)_2 + H_2 = Θ_{10}H_7ΘH + 2HCl + H_2Θ$. Die Umwandlung ist fast vollständig, ohne dass sich secundäre Producte dabei bilden. Es ist beachtenswerth, dass ein Phenol durch Hydrogenation entstehen kann. — Mit Kalilösung oder Barytwasser verwandelt sich der Dichlornaphthydrenglykol (sowohl in der Luft als auch in einer Atmosphäre von Leuchtgas) in ein rothes, zerreibliches, unterhalb 100° schmelzendes, in Wasser unlösliches, in Alkalien, Benzol, Aether und Alkohol lösliches, unkrystallisirbares Harz. — Erhitzt man den Glykol 24 Stunden lang mit 30 Thln. Wasser auf 150°, so findet man durch eine acidimetrische Probe, dass die Gesammtmenge des Chlors im Zustande von Salzsäure abgeschieden ist. Der grössere Theil des Productes ist in ein schwarzes, brüchiges, bei 180° schmelzendes Harz umgewandelt, und die wässrige Lösung enthält einen in kleinen Nadeln krystallisirten Körper, welchen man gewinnt, wenn man die Lösung bis auf $^1/_6$ ihres ursprünglichen Volumens abdestillirt, erkalten lässt, die Krystalle schnell auf ein Filter sammelt, abpresst und im Vacuum trocknet. Dieser Körper scheint *Oxynaphtol* oder *Hydronaphtochinon* $Θ_{10}H_6(ΘH)_2$ zu sein. Er ist sehr leicht veränderlich, giebt mit Wasser eine Lösung, welche an der Luft verdampft roth wird und harzige unlösliche Massen absetzt; er ist in Aether löslich, doch kann er aus dieser Lösung nicht in unverändertem Zustande wiedergewonnen werden; die ätherischen Lösungen färben sich beim Abdampfen, selbst im Kohlensäurestrome, allmälig und verwandeln sich in eine rothe Masse, der Krystalle beigemischt sind. Der Körper löst sich ferner in Alkalien, kohlensauren Alkalien, Kalkwasser und Barytwasser, wobei er sich rasch oxydirt u. dunkelrothe Lösungen giebt. Diese werden durch verschiedene reducirende Substanzen (Zinkstaub, Traubenzucker) entfärbt und färben sich beim Schütteln mit Luft von Neuem. Die Lösung des Oxynaphtols, mit Eisenchlorid versetzt, oxydirt sich und giebt gelbbraune Flocken, welche von Alkalien, auch ohne Mitwirkung der Luft, zu der eben genannten rothen Flüssigkeit gelöst werden. Diese reducirt in der Kälte salpeters. Silber und beim Sieden die Kupferlösung. In der Wärme färbt sich das Oxynaphtol violetbraun, schon unterhalb 100°, dann verwandelt es sich in ein schwarzes bei 180° schmelzendes Harz. Eine genaue Untersuchung dieser Verbindung war wegen Mangel an Material nicht möglich und doch glaubt Vf., dass derselbe in der That Oxynaphtol ist und seine Entstehung wohl den Gleichungen:

$$C_{10}H_8Cl_2(OH)_2 + 2H_2O = C_{10}H_8(OH)_4 + HCl,$$
$$C_{10}H_8(OH)_4 = C_{10}H_6(OH)_2 + 2H_2O$$

entspricht, wobei die Bildung eines intermediären Productes $C_{10}H_{12}O_4$ angenommen wird. Wenn man sich erinnert, dass der Dichlornaphthydrenglykol mit Salzsäure Chlornaphtol $C_{10}H_6Cl,OH$ (C.-Bl. 1872. 566) giebt und sein hier beschriebenes Verhalten zu Wasserstoff u. Wasser in Erwägung zieht, so erkennt man, dass die Additionsproducte des Naphtalins wenig beständig sind, u. leicht wieder zu der Naphtalingruppe $C_{10}H_8$ zurückkehren: Naphtalin $C_{10}H_8$; Naphtol $C_{10}H_7,OH$; Chlornaphtol $C_{10}H_6Cl,OH$; Oxynaphtol $C_{10}H_6(OH)_2$. (C. r. **76**. 577.)

Ch. Froté, Ueber *Benzylnaphtalin*. Wenn man Benzylchlorür auf Naphtalin bei Gegenwart von Zinkstaub (nach der Methode von Zincke) einwirken lässt und leicht erhitzt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die von einer starken Chlorwasserstoffentwickelung begleitet ist. Das Gemenge wird rothviolet. Nach einiger Zeit wird die Reaction schwächer und wenn man fortfährt zu erhitzen, so sublimirt bei 170—180° in dem Retortenhalse nicht angegriffenes Naphtalin. Zwischen 320 und 350° geht eine ölige gelbe Flüssigkeit über, welche zum Theil in der Vorlage erstarrt. Durch Abpressen, Auflösen in Alkohol und Krystallisiren erhält man prächtige farblose Nadeln, die dem Acenaphten sehr ähnlich sind; sie sind löslich in Aether, unlöslich in Wasser und schmelzen bei 64° (Acenaphten schmilzt bei 72° nach Berthelot). Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure behandelt entweichen Dämpfe von Essigsäure. Die Analyse ergab Zahlen, welche nicht zwischen den Formeln $C_{17}H_{14}$ (Benzylnaphtalin) und $C_{18}H_{10}$ entscheiden liessen; aber die Analyse des Bromproductes dieser Verdünnung, der abweichende Schmelzpunkt charakterisiren dieselbe als Benzylnaphtalin. Die zur Reaction gebrachten Mengen waren 80 Thle. Naphtalin auf 100 Thle. Benzylchlorür. Demnach ist die Reaction $C_7H_7Cl + C_{10}H_8 = C_{17}H_{14} + HCl$. Im Rückstande findet sich viel Chlorzink. (C. r. **76**. 639.)

T. L. Phipson, Ueber das *Anthracenamin*. Fügt man zu gewöhnlicher Salpetersäure, wenn nöthig unter Abkühlung, pulverförmiges Anthracen nach und nach in kleinen Mengen, so entsteht eine weiche rothbraune Masse, welche leicht schmilzt und sich zu langen goldgelben Faden ausziehen lässt; sie trocknet zu einer rothbraunen harzigen Masse ein u. enthält eine gewisse Quantität Mononitroanthracen, $C_{28}H_9NO_4$, welches in Alkohol löslich ist und daraus in kleinen gelben Nadeln krystallisirt. (Wenn man überschüssige Säure anwendet, so erhält man noch mehrere andere Producte und darunter viel Oxyanthracen.) Man wäscht das Product, versetzt es mit Zinn und verdünnter Salzsäure und erhitzt eine halbe oder ganze Stunde lang zum schwachen Sieden, worauf man filtrirt. Das Filtrat ist eine wässrige Lösung von Anthracenaminchlorür und Zinnchlorür. Das Anthracenamin wird durch überschüssiges Kali abgeschieden, wobei sich das Zinn löst; doch muss man diese Operation mehrmals wiederholen, um alles Zinn zu entfernen. Das so erhaltene Anthracenamin ist eine pulverförmige blassgelbe Substanz, es bildet mit Salzsäure u. Schwefelsäure lösliche und krystallisirbare Salze, ist sehr leicht löslich in Alkohol und nur wenig löslich in Aether, riecht schwach, schmeckt scharf pfefferartig, ähnlich wie eine bis jetzt noch unbekannte Substanz in Arum maculatum. Die sauren Salze nehmen, selbst in verdünnter Lösung, mit einigen Körnern Kaliumdichromat behandelt, eine schöne smaragdgrüne Färbung an und scheiden ein ebenso gefärbtes in Alkohol lösliches Pulver ab. (Diese Lösung zeigte unter dem Spektroskope beobachtet, kein auffälliges Verhalten.) Die genannte Reaction mit Kaliumdichromat ist für das Anthracenamin charakteristisch. Sie tritt weder mit Bleisuperoxyd noch mit Chlorkalk auf; (durch letzteren scheint eine gechlorte braune ölige Substanz zu entstehen) wohl aber gut mit conc. Salpetersäure. Vf. stellt für das Anthracenamin auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{28}H_{11}N$ auf. Durch Oxydation mittels Kaliumdichromat verwandelt es sich in eine neue basische Substanz. Wie das Naphtalamin und dessen Salze ist auch das Anthracenamin ziemlich leicht veränderlich. — Durch Behandlung des grünen Oeles, welches durch Auspressen von rohem Anthracen erhalten wird, gewann Vf. eine Base, welche in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung mit dem Anthracenamin sehr ähnlich, wenn nicht identisch ist. (C. r. **76**. 574.)

7. Analytische Chemie.

Mohr bespricht die von G. Ville (C.-Bl. 1872. 552) beschriebene Methode der *Phosphorsäurebestimmung* und zeigt eingehend, dass dieselbe, soweit sie brauchbar ist, auf längst bekannten Methoden beruht, und soweit sie Modificationen anbringt, unpraktisch ist und falsche Resultate ergiebt. (Pol. J. **207**. 493.)

A. Houzeau, Volumetrische *Bestimmung der Kohlensäure*. Man lässt die Kohlensäure durch 10 C.-C. einer mit Zinkoxyd versetzten Natronlösung absorbiren (diese Lösung bereitet man, indem man ungefähr 200 C.-C. Natronlauge von 36° nimmt, in der Hälfte der Flüssigkeit 1 Grm. trocknes Zinkoxyd durch Erwärmen auflöst, nach der Abkühlung beide Hälften der Lauge wieder vereinigt und mit so viel Wasser verdünnt, dass das Ganze gleich

einem Liter wird.) 1 Cmtr. dieser Lösung darf nicht mehr als 30—31 C.-C. titrirter Säure erfordern, von welchen 1 Lit. 3,5 Grm. SO_3HO enthält und 1,57 Kohlensäure entspricht), wozu man sich eines Will'schen Stickstoffapparates bedient. Man verbindet das Ende des Apparates mit einem kleinen Proberöhrchen, welches etwas Barytwasser oder eine mit Alkali versetzte Lösung von Chlorbarium enthält. Hierdurch wird man etwa unabsorbirt gebliebene Kohlensäure zurückhalten. Wenn sich bei der Absorption durch die Natronlauge etwas Dicarbonat bilden sollte, so würde dies durch das Zink angezeigt werden, welches sich niederschlägt. In diesem Falle muss man noch einmal 10 C.-C. Normallauge zusetzen, um die Trübung wieder zu beseitigen. Hierauf versetzt man die Natronlauge mit Chlorbarium und bestimmt den entstandenen Niederschlag von Bariumcarbonat alkalimetrisch in bekannter Weise. (C. r. **76**. 773.)

Jan V. Divis, Quantitative *Bestimmung des Aetzkalkes* in der Knochenkohle. Es ist eine längst widerlegte Anschauungsweise, dass die Knochenkohle nach beendeter Filtration sämmtlichen absorbirten Kalk als kohlensaure Kalkerde enthalte. Anthon, der diese Ansicht zuerst aufstellte, suchte die Bildung des kohlens. Kalkes durch die in den Poren des Spodiums verdichtete Kohlensäure zu begründen. Die Hypothese wurde seitdem von tüchtigen Fach-Chemikern öfters bekämpft und nur durch die Vernachlässigung directer Analysen liesse sich erklären, dass die Idee Anthon's abermals auftauchen konnte (vgl. Wernekinck, C.-Bl. 1872. 120).

Zur quantitativen Bestimmung des Aetzkalkes neben kohlensaurer Kalkerde bedient sich der Vf. nachstehender Methoden. 1. 10 Grm. der eben aus dem Filter geschöpften zerriebenen und möglichst schnell getrockneten Knochenkohle werden in einer grösseren Porcellanschale mit einer mässig starken Chlorammoniumlösung so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht. Das durch Verdampfen verlorene Wasser ersetzt man zeitweise mit destillirtem Wasser. Sodann trennt man die Flüssigkeit durch Filtriren von der Knochenkohle, wäscht sorgfältig mit heissem Wasser aus und erhält so die sämmtliche Menge des gebildeten Chlorcalciums in Lösung. Mittels oxalsauren Ammoniaks wird nun das Calciumoxyd als oxalsaure Kalkerde gefällt, der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und unter den üblichen Regeln geglüht u. gewogen, d. h. als $CaOCO_2$ bestimmt. Man kann auch den geglühten Rückstand, der häufig in ein Gemenge von Aetzkalk und kohlensauren Kalk zerfällt, in ein Becherglas schütten, den Tiegel mit Wasser ausspülen und die Menge von Aetzkalk durch Titriren mit Normal-Salpetersäure bestimmen. — 2. Die zweite Methode basirt auf der maassanalytischen Bestimmung des Ammoniaks durch Austreibung desselben mittels alkalischer Lauge, die hier durch Kalkhydrat des Spodiums ersetzt wird. Man wägt die auf Aetzkalkgehalt zu prüfende und lege artis zubereitete Knochenkohle in einen Kochkolben, in dem sich eine mässig concentrirte Salmiaklösung befindet, stellt den Kolben schief auf ein Drahtnetz und verbindet ihn mit Hülfe einer stumpfwinkelig gebogenen Glasröhre mit einem zweiten in eiskaltem Wasser stehenden und mit einer gemessenen Menge Normalschwefelsäure gefüllten gleich grossen Kolben. Das erwähnte Glasrohr darf nicht bis in die Flüssigkeit reichen und ist das Absorptionsgefäss ausserdem mit einem gewöhnlichen Sicherheitsrohre versehen. Hat man diese Einrichtungen getroffen und die Ueberzeugung gewonnen, dass der Apparat hermetisch schliesst, so erhitzt man die Masse im Kochkolben bis zum Sieden und erhält dieses so lange, bis die aus dem Kühlrohre abfliessenden Tropfen schon aufgehört haben, die mittels Lackmustinctur geröthete Normalsäure an der Berührungsstelle irgendwie zu bläuen; man ist dann sicher, sämmtlichen Aetzkalk in Chlorcalcium übergeführt zu haben. Der Inhalt des Absorptionskölbchens wird dann in ein Becherglas entleert, das Kölbchen sorgfältig mit destillirtem Wasser nachgespült und der Säureüberschuss durch Titriren mit Normalnatron ermittelt. Die Ammoniakmenge ergiebt sich durch eine einfache Rechnung. Da nun ein bekannter Antheil zersetzten Salmiaks proportional sein muss einer äquivalenten Menge des gebildeten Chlorcalciums and ausgeschiedenen Ammoniaks, so ist es klar, dass die Berechnung des Calciumoxydgehaltes mit Hülfe der Aequivalentzahlen leicht auszuführen ist. Der Fehler, welcher durch die anderen Aetzalkalien hervorgerufen wird, ist gering (Begründung, s. Original). — 3. Mittels des Scheibler'schen Apparates erzielte Vf. ziemlich genaue und ausserordentlich rasche Resultate. Eine dem normalen Gewichtsstücke gleiche Menge (1,7 Grm.) der eben von der Filtration gebrachten und nach den üblichen Regeln zubereiteten Knochenkohle wird mit Hülfe des Scheibler'schen Apparates untersucht und die gewonnene Zahl notirt. Eine andere Portion desselben Spodiums wird im pulverisirten Zustande in einem Porcellanschälchen mit der Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, getrocknet und etwas stärker (jedoch nicht bis zum Glühen) erhitzt. Dadurch wird sämmtliches Kalkhydrat in kohlensaure Kalkerde umgewandelt, von der Probe 1,7 Grm. abgewogen und in die Zersetzungsflasche ohne Verlust gebracht. Die jetzt gefundene Zahl erscheint allenfalls grösser als die im ersten Versuche gewonnene und wird ebenfalls notirt. Die Differenz beider Zahlen giebt den Zuwachs an kohlensaurem Kalke an, woraus man den Aetzkalk mit Hülfe der Aequivalente berechnen kann. (Ztschr. d. V. f. Rübenzucker-Ind. in Oesterr.-Ungarn; vom Vf. mitgetheilt.)

Fr. Selmi, Methode zur *Zerstörung der organischen Substanz* zur Auffindung von Metallgiften. Die Substanz wird mit conc. Schwefelsäure zerstört, mit überschüssigem Natriumcarbonate versetzt und eingetrocknet, der Rückstand dann in einem langhalsigen Kolben im Sandbade zum Glühen erhitzt. Hierbei verbrennt die organische Substanz auf Kosten des Sauerstoffes des sich reducirenden Sulphates und die geschmolzene Masse enthält die Metalle zum Theil als unlösliche, zum Theil als in dem Schwefelnatrium lösliche Metalle. Schwefelquecksilber sublimirt in dem Halse des Kolbens. (Ber. Chem. Ges. **6**. 141.)

Jos. Nowak, Ueber den Nachweis *giftiger Pflanzenstoffe* bei forensischen Untersuchungen. (Sitzber. d. Wien. Acad. **66**. 143.)

F. Jean, Ueber die *chemische Analyse der Seifen*. (Pol. J. **207**. 224; C.-Bl. 1872. 821.)

P. Champion, **H. Pellet** und **M. Grenier**, Ueber *Spektrometrie*, Beschreibung eines *Spektronatrometers*. (C. r. **76**. 707.)

Janssen macht hierzu Bemerkungen. (C. r. **76**. 711.)

8. Technische Chemie.

A. V. Harcourt, Ueber den *Schwefelgehalt des Leuchtgases*. (Chem. N. **26**. 267.)

R. A. Smith, Experimental-Untersuchungen über den *Bleikammerprocess*. Vf. meint aus seinen Versuchen schliessen zu müssen, dass die schweflige Säure und die salpetrigen Dämpfe auch in trocknem Zustande ohne Anwendung von Dampf auf einander einwirken können, und dass die Einwirkung, sobald sie einmal begonnen hat, auch bei Abwesenheit von Luft weiter geht, bis der verfügbare Sauerstoff in den salpetrigen Dämpfen ganz verbraucht ist. Als Hauptresultate seiner Untersuchungen stellt er auf: 1. dass das in die Kammer eingeführte Dampfvolum kleiner sein kann als die Summe der Volumen beider Gase; 2. dass dieses Dampfvolumen um so grösser sein muss, je höher die Temperatur ist; 3. dass die grösste Wirkung in unmittelbarer Nähe der Oberfläche der schon gebildeten Schwefelsäure erfolgt und dass man deshalb, wenn man eine Bleikammer in Betrieb setzt, in dieselbe anstatt Wasser besser Schwefelsäure zu giessen hat; 4. dass der obere Theil der Kammer sich mehr wie ein Reservoir verhält, indem dort wenig oder keine Einwirkung der Gase stattfindet. Vf. giebt hierauf eine durch Zeichnungen erläuterte Uebersicht über die Vertheilung der Gase in der Bleikammer. (Chem. N. **26**. 307; Phil. Mag. [4] **45**. 23. 121.)

J. M. Reynolds, Ueber *Superphosphate*, deren Verfälschung und Werthbestimmung. (Chem. N. **26**. 291.)

F. Hamel, Ueber einen *neuen rothen Farbstoff aus dem Anilin*. Wenn man in einen Ballon, der 25—30 Grm. Anilin enthält, einige Tropfen Schwefelkohlenstoff giebt und dabei fleissig schüttelt, so erhält man nach 5—10 Minuten, mitunter auch sofort, einen rothen festen Körper. Behandelt man diesen mit Essigsäure, so entsteht eine rothe Lösung, welche beim Abdampfen ein schwarzes Product von glänzender Textur hinterlässt. Dasselbe ist löslich in Essigsäure, Aether und Alkohol. (C. r. **76**. 376.)

Ueber die Hydrate der fetten einbasischen Säuren,

von

Ed. Grimaux.

Die Lehre von der Werthigkeit der Elemente und der Radicale hat den Fortschritt der Chemie mächtig gefördert. Aber wie alle Theorien, welche nach einander von den Chemikern angenommen worden sind, lässt auch diese noch eine grosse Anzahl Thatsachen unerklärt. Hierher gehört in erster Linie die Entstehung der Körper, welche Hydratwasser oder Krystallwasser enthalten. Um solche Verbindungen, welche in ihrem Molekül Wasser enthalten, ohne dass man die Fixirung desselben durch die Werthigkeit der Elemente erklären könnte, von den eigentlichen atomistischen Verbindungen zu unterscheiden, hat man sie moleculare Verbindungen genannt, eine Bezeichnung, welche zwar insofern glücklich gewählt ist, als sie die genannten Verbindungen ausserhalb des Gesetzes der Werthigkeit stellt, welches aber im Grunde genommen nichts Anderes ist als ein Name und in keiner Weise zur Erklärung etwas beiträgt. Nachdem einmal die Kategorie der molecularen Verbindungen aufgestellt war, rangirte man in dieselbe eine Menge von Körpern, deren Zusammensetzung

man nicht auf Grund des Princips der Werthigkeit der Elemente verstehen konnte. Ohne Zweifel befinden sich unter diesen aber manche, welche sicher als atomistische Verbindungen angesehen werden müssen, z. B. die Butteressigsäure, das Kaliumdiacetat, die sauren Benzoate etc. Aus den folgenden Betrachtungen über die Natur der Hydrate der einbasischen fetten Säuren dürfte dies zur Genüge hervorgehen. Bekanntlich nimmt man allgemein an, dass in den Alkoholen ein oder mehrere Wasserreste (Hydroxyle) ӨH enthalten sind, welche Gruppe sich als einwerthiges Radical verhält. Man nennt die Alkohole einatomig, wenn sie 1, zweiatomig, wenn sie 2, dreiatomig, wenn sie 3 Hydroxylgruppen enthalten:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5,OH} \qquad \underset{\text{Glykol}}{C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

Entwickelt man die Formeln der mehratomigen Alkohole, Glykole und Glycerine nach dem Principe der Werthigkeit, so ist jede Hydroxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden:

$$\underset{\text{Glykol}}{\begin{matrix}CH_2,OH\\|\\CH_2,OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Glycerin}}{\begin{matrix}CH_2,OH\\|\\CH,OH\\|\\CH_2,OH\end{matrix}}$$

Können nun auch mehratomige Alkohole existiren, in denen die Gruppen ӨH an ein und dasselbe Kohlenstoffatom fixirt sind? (Giebt es z. B. einen mit dem Aethylglykol isomeren Glykol von der Formel $CH_3,CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ oder ein Glycerin von der Formel $CH_3,C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$?) Diese Frage ist schon seit der ersten Entwickelung der Lehre von der Werthigkeit aufgeworfen und von Kekulé verneinend beantwortet worden. Denn wenn auch ein Methylenjodür $C_2H_2J_2$ existirt, welches beim Behandeln mit essigsaurem Silber Essigsäuremethylenäther $CH_2\{(O,C_2H_3O)_2$ giebt, so gelingt es doch nicht, daraus einen Methylenglykol $CH_2(OH)_2$ darzustellen. Vielmehr spaltet sich der Körper in Wasser und Formaldehyd oder in Condensationsproducte des letzteren. Die Zahl dieser Beispiele lässt sich noch vermehren. Man darf nur an den Acetaldehyd, Benzaldehyd etc. erinnern. Gleichwohl scheint dem Vf. die absolute Verneinung der oben aufgeworfenen Frage doch nicht gerechtfertigt zu sein, besonders wenn man erwägt, dass das Chloralhydrat sich ganz wie ein wirklicher gechlorter Glykol verhält und Aether mit sauren und alkoholischen Radicalen liefert.

Die Existenz von Verbindungen, welche zwei oder mehr Hydroxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, steht mit keiner der bis jetzt bekannten allgemeinen Reactionen im Widerspruche. Vielleicht sind sie nur deswegen nicht bekannt, weil ihr Molekül wenig beständig ist. Nach des Vfs. Ansicht würden die Hydrate der einbasischen fetten Säuren vielleicht solche Verbindungen repräsentiren, welche man in mit dem Glycerin parallele Reihen gruppiren und dadurch ihre Existenz mit den Principien der Werthigkeitstheorie in Einklang bringen könnte. Schreibt man die Formel der niedrigsten gesättigten Verbindungen, in welchen drei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppen enthalten sind, wie folgt:

$$CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad CH_3,C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH,\end{matrix}\right.$$

so hat man die Formeln zweier Glycerine. Durch Anhydridbildung würde die erstere in $CH\begin{cases}O\\OH\end{cases}$ und die letztere in $CH_3,C\begin{cases}OH\\O\end{cases}$ übergehen. Erstere wäre die Formel der Ameisensäure, letztere die der Essigsäure. Die obigen hypothetischen Glycerine würden demnach durch Anhydridbildung einbasische fette Säuren liefern. Wenn daher Körper existiren, welche durch Wasserentziehung in einbasische Säuren übergehen, so ist man berechtigt, diese Körper als Glycerine zu betrachten, welche 3 Hydroxylgruppen mit ein und demselben Kohlenstoffatome verbunden enthalten. Solche Körper existiren wirklich, sie sind beschrieben von LIEBIG, DUMAS und STAS und man betrachtet sie als die Hydrate einbasischer fetter Säuren. In der That hat LIEBIG ein Ameisensäurehydrat CH_2O_2,H_2O und ein Essigsäurehydrat $C_2H_4O_2,H_2O$, DUMAS und STAS ein Valeriansäurehydrat $C_5H_{10}O_2,H_2O$ beschrieben. Allerdings sind diese Körper wenig beständig, und es ist nicht möglich, die Existenz ihrer Moleküle durch Dampfdichtebestimmung zu erhärten, weil sie sich bei ihrem Siedepunkte dissociiren; allein durch Thatsachen anderer Art wird der Charakter dieser Verbindungen unzweifelhaft. Man kennt nämlich ihre entsprechenden Aether, Aethyline, Chlorhydrine etc., worüber weiter unten zu sprechen ist; ferner wenn man erwägt, dass das Ameisensäurehydrat erst bei 106° siedet, während seine beiden Componenten bei 100° sieden, so dürfte diese Erhöhung des Siedepunktes wohl dafür sprechen, dass eine wahre atomistische Verbindung vorliegt. Was die leichte Dissociation dieser Hydrate in der Wärme betrifft, so braucht man dabei nur an das Chloralhydrat zu erinnern, welches sich ähnlich verhält u. einen Dampf giebt, der aus Chloralanhydrid und Wasser gemengt ist; gleichwohl betrachten gewiss die meisten Chemiker das Chloralhydrat als ein wirkliches Molekül, als einen gechlorten Glykol $CCl_3,CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

Nach dieser Ansicht würden also von einbasischen fetten Säuren, besonders von den unteren Gliedern derselben, Hydrate existiren, welche sich leicht dissociiren und sich wegen ihres Gehaltes von 3OH als Glycerin charakterisiren. Für die höheren Glieder der Fettsäurereihe sind solche Verbindungen noch nicht aufgefunden worden, und vielleicht wird dies auch niemals geschehen. Gerade hierin würde aber eine weitere Analogie dieser Glycerine mit den gewöhnlichen mehratomigen Alkoholen liegen. Die höheren Glieder der gesättigten Glykole spalten sich sehr leicht in Wasser und Anhydride. So kann der Decylenglykol nicht isolirt werden, indem man durch Verseifung seiner Aether nicht den entsprechenden Glykol, sondern nur dessen Anhydrid, das Decylenoxyd, erhält. Betrachtet man nun die Hydrate der Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure als Glycerine und schreibt sie:

$$CH\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\qquad CH_3,C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\qquad C_4H_9,C\begin{cases}OH\\OH,\\OH\end{cases}$$

so würde dies nur ein Spiel mit Formeln sein und keine weitere Aufmerksamkeit verdienen, wenn sich daraus nicht Consequenzen von allgemeiner Tragweite ableiten liessen. Vergleicht man die Formeln für diese Körper, welche man mit dem allgemeinen Namen *Carberine* bezeichnen könnte, mit der des Glycerins:

$$CH\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\qquad CH_2,C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\qquad \begin{array}{c}CH_2,OH\\|\\CH,OH\\|\\CH_2,OH\end{array}$$

Formylcarberin Acetylcarberin Glycerin

und erwägt man, dass von dem Glycerin sowohl ein Monoformyl- als ein Monoacetyläther existirt:

Monoformin	Monoacetin,
$CH_2(CHO_2)$	$CH_2(C_2H_3O_2)$
|	|
CH,OH	CH,OH
|	|
CH_2OH	CH_2OH

so fragt es sich, ob nicht auch entsprechende Aether von dem Formylcarberin und dem Acetylcarberin existiren mögen? Diese beiden Aether würden sein:

$$CH\begin{cases}(CHO_2)\\ OH\\ OH\end{cases} = C_2H_4O_4 \text{ und } CH_3,C\begin{cases}(C_2H_3O_2)\\ OH\\ OH\end{cases} = C_4H_8O_4.$$

Nun scheint aber in der That aus den Dampfdichten der Ameisen- und Essigsäure hervorzugehen, dass Verbindungen dieser Art existiren. Cahours hat gezeigt, dass die Dichte des Essigsäuredampfes der Formel $C_2H_4O_2$ nur bei einer weit über dem Siedepunkte derselben gelegenen Temperatur entspricht. Sie ist in diesem Falle gleich 2,08 gefunden worden (ber. 2,07); unterhalb 230° ist die Dichte weit grösser, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Temperatur.	Dichte.	Temperatur.	Dichte.
125°	3,20	219°	2,17
130°	3,12	230°	2,09
140°	2,90	250°	2,08
150°	2,75	280°	2,08
160°	2,48	300°	2,08
171°	2,42	321°	2,08
190°	2,30	327°	2,08
200°	2,22	338°	2,08

Ferner rühren von Bineau Dampfdichtebestimmungen der Essigsäure bei niederen Temperaturen und unter vermindertem Drucke her, welche folgende Resultate ergeben haben:

Temperatur.	Spannung.	Dichte.
12°	5,23 Mmtr.	3,92
20°	4,0	3,74
20°	5,6	3,77
20°	8,5	3,88
20°	10,0	3,96
30°	6,0	3,60
30°	10,7	3,73

Später haben Wanklyn und Playfair durch Verdünnung des Essigsäuredampfes mit Wasserstoff oder Luft die Dichte desselben bei etwas höheren Temperaturen bestimmt. Ihre Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der man unter der Rubrik G : D das Verhältniss des Volumens des permanenten Gases zu dem des Dampfes findet:

Temperatur.	G : D	Dichte.
95,4°	5 : 1	2,59
86,5°	2,5 : 1	3,17
79,9°	8 : 1	3,34
62,5°	16 : 1	3,90

Die Zahl 3,90, welche erhalten wurde, als man den Essigsäuredampf mit seinem 16fachen Volumen Wasserstoff mischte, stimmt mit der von Bineau bei 20° u. unter

10 Mmtr. Druck gefundenen 3,96 überein. Wenn man nun bedenkt, dass diese Zahl beinahe doppelt so gross ist als 2,07, welche der Formel $C_2H_4O_2$ entspricht, soll man dann mit WANKLYN und PLAYFAIR nicht annehmen, dass bei einer niedrigeren Temperatur die Essigsäure durch die Formel $C_4H_8O_4$ repräsentirt wird, welche der Diessigsäure entsprechen würde? Uebrigens hat BINEAU schon die Ansicht ausgesprochen, dass man im Essigsäuredampfe verschiedene moleculare Gruppirungen annehmen könne, von denen die einen der gewöhnlichen, die anderen der doppelten Formel entsprechen würden. Dieser Ansicht entsprechend, würden die Moleküle der ersteren Art allein nur bei hinreichend hoher Temperatur existiren; bei 150° und gewöhnlichem Drucke wären beide Arten von Molekülen in nahezu gleichen Mengen vermischt und unterhalb dieser Temperatur würden dann die Moleküle der zweiten Art vorherrschen und bei sehr niedriger Temperatur vielleicht ganz allein existiren. Erwärmung und Verminderung des Druckes würden nur eine allmälige Spaltung der condensirten Moleküle in die einfachen zu Stande bringen. Vf. ist mit diesen Ansichten ganz einverstanden und glaubt, dass man den Essigsäuredämpfen bei niederer Temperatur die Formel $C_4H_8O_4$ geben müsse, und dass diese nicht sowohl einer Diessigsäure, sondern vielmehr dem Acetylcarberin entspricht.

$$CH_3,C \begin{cases} C_2H_3O_2 \\ OH \\ OH \end{cases}.$$

Nicht blos die Essigsäure zeigt eine solche Condensation ihres Moleküls, sondern auch der Ameisensäuredampf besitzt bei niedrigen Temperaturen eine grössere Dichte als der Formel CH_2O_2 entspricht. Die theoretische Dichte derselben würde 1,59 sein. Aber diese erlangt der Dampf erst bei einer Temperatur von 260°, während bei 20 und 24 Mmtr. Druck die Dichte fast doppelt so gross ist, nämlich 3,15, welche Zahl nahezu dem Molekül $C_2H_4O_4$ (ber. 3,18) entspricht. Auch hier würde also Diameisensäure oder das Formylcarberin vorliegen. Was die Buttersäure und die Valeriansäure betrifft, so hat CAHOURS auch bei diesen beiden ähnliche Anomalien gefunden.

Welche Vorstellung man sich nun auch von der Constitution dieser Körper machen möge, so scheint doch so viel festzustehen, dass Körper von einem doppelten Moleculargewichte wirklich existiren. Wenn sich demnach 2 Moleküle einer einbasischen Säure mit einander verbinden können, so muss dasselbe auch mit den Molekülen von zwei verschiedenen Säuren möglich sein. Eine derartige Verbindung ist bereits isolirt und hat zu eingehenden Discussionen Veranlassung gegeben, nämlich die von NOELLNER entdeckte Butteressigsäure, welche gut charakterisirte Salze liefert und bei der Destillation in Essigsäure und Buttersäure zerfällt, ganz so, wie das Molekül der Diessigsäure ebenfalls sich in 2 Mol. Essigsäure spaltet. Die Butteressigsäure erscheint ganz analog mit der Diessigsäure, wenn man sie als das Butyrin des Acetylcarberins auffasst. Eine Verbindung ähnlicher Art ist wohl die von HOW bei der Zersetzung des citronensauren Kalkes in Berührung mit faulendem Käse erhaltene gemischte Propionessigsäure (Jahresber. 1852. 469), welche man als das Propionin des Acetylcarberins anzusehen haben würde.

$$CH_3,C \begin{cases} (C_4H_7O_2) \\ OH \\ OH \end{cases} \qquad CH_3,C \begin{cases} (C_3H_5O_2) \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Acetylcarberinbutyrin. Acetylcarberinpropionin.

Die hier entwickelten Ansichten gestatten nun auch, eine andere Classe von Körpern, welche man unter die molecularen Verbindungen zu rechnen pflegt, so zu formuliren, dass sie mit den Principien der Werthigkeitstheorie in Einklang stehen, nämlich die sauren Salze der einbasischen Säuren mit einwerthigen Metallen, deren Repräsentant das von MELSENS beschriebene Kaliumdiacetat ist. Ferner gehören hierher die Diformiate des Kaliums und Natriums, die sauren Trichloracetate, die Di-

benzoate etc., sowie auch die Salze der Butteressigsäure und die der Propionessigsäure, z. B.

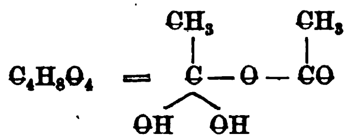
$$CH_3,C\begin{cases}(C_2H_3O_2)\\ OH\\ OK\end{cases}\qquad\qquad CH_3,C\begin{cases}(C_3H_5O_2)\\ OH\\ OAg\end{cases}$$

Acetylcarberinacetinkalium. Acetylcarberinpropioninsilber.

Betrachten wir nun die Aethyline und Chlorhydrine der Carberine, welche zu den best gekannten und beständigsten Verbindungen der Reihe gehören. Dem gewöhnlichen Glycerin entspricht ein Trichlorhydrin und ein Triäthylin.

CH_2,OH	CH_2Cl	CH_2,OC_2H_5
|	|	|
CH,OH	$CHCl$	CH,OC_2H_5
|	|	|
CH_2,OH	CH_2Cl	CH_2,OC_2H_5
Glycerin.	Trichlorhydrin.	Triäthylin.

Dem Formylcarberin $CH(OH)_3$ entspricht ein Trichlorhydrin $CHCl_3$, welches nichts Anderes als Chloroform ist u. ein Triäthylin, $CH(OC_2H_5)_3$, identisch mit dem von Kay entdeckten Orthoameisensäureäther. Dem Acetylcarberin, $CH_3,C(OH)_3$, seinerseits entsprechen das Dichloräthylchlorür CH_3,CCl_3 von Geuther und der von demselben Chemiker erhaltene Aether $CH_4,C(OC_2H_5)_3$, welcher aus dem Chlorür durch Natriumäthylat erhalten wird. Diese drei Verbindungen, das Essigsäurehydrat, das Chlorür und der genannte Triäthyläther sind daher mit dem Glycerin, dessen Chlorhydrin und Aethylin durchaus vergleichbar; was die Diessigsäure, $C_4H_8O_4$, betrifft, so wurde sie mit dem Monoacetin des Glycerins verglichen und würde demnach die Structurformel



erhalten. Indess scheint diese Formel doch nicht der wahren Constitution der Säure zu entsprechen, vielmehr ist Vf. der Ansicht, dass diese den Anhydriden der Polyglycerinalkohole entspricht und zwar aus folgenden Gründen. Das Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, giebt durch Condensation und Elimination von Wasser Polyglycerinalkohole. Der eine derselben, der *Diglycerinalkohol*, $C_6H_{14}O_5$, geht unter Verlust von 1 Mol. Wasser in ein Anhydrid über: *Diglycid*, *Pyroglycid* oder *Metaglycerin*, welches sich aus dem Glycerin selbst durch Verlust von 2 Mol. Wasser ableiten lässt. Das Pyroglycid verhält sich zum Glycerin, wie die Diessigsäure zum Essigsäurehydrate oder Acetylcarberin:

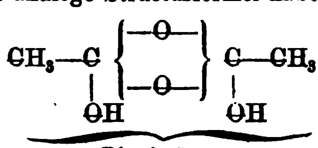
$$2[C_3H_5(OH)]-2\,H_2O = C_6H_{12}O_4$$

Glycerin. Pyroglycid.

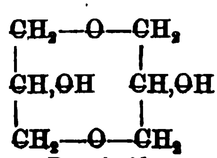
$$2[CH_3,C(OH)_3]-2\,H_2O = C_4H_3O_4$$

Acetylcarberin. Diessigsäure.

Die Diessigsäure, welche ihrer Entstehung nach dem Pyroglycid analog ist, muss demnach eine analoge Structurformel haben:



Diessigsäure.



Pyroglycid.

Was noch als Stütze dieser Ansichten betrachtet werden kann, ist der Umstand, dass diese Derivate der Essigsäure, der Ameisensäure etc., sowie die Glycerinverbindungen sich in Reihen ordnen, welche denen der Phosphorsäuren parallel sind. Die folgenden Formeln machen diese Relation anschaulich; bei allen finden sich dreiatomige Radicale: C_3H_5 für das Glycerin, $P\Theta$ für die Phosphorsäuren, CH für die Formylcarberine und CH_3,C für die Acetylcarberine.

$(C_3H_5)'''(\Theta H)_3$	$(C_3H_5)'''\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(C_3H_5)'''\\ (C_3H_5)'''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ \Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''\\ (C_3H_5)'''\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Glycerin.	Glycid (unbekannt.)	Pyroglycid.	Glycerylin.
$(P\Theta)'''(\Theta H)_3$	$(P\Theta)'''\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(P\Theta)'''\\ (P\Theta)'''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ \Theta Na\\ \Theta Na\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}(P\Theta)'''\\ (P\Theta)'''\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Phosphorsäure.	Metaphosphors.	Natriummetaphosphat von MADRELL.	Phosphorsäureanhydrid.
$(CH)'''(\Theta H)_3$	$(CH)'''\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(CH)'''\\ (CH)'''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ \Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$	. . . .
Formylcarberin.	Ameisens. (bei 260°)	Diameisensäure.	
$(C_2H_3)'''(\Theta H)_3$	$(C_2H_3)'''\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\ (C_2H_3)'''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ \Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\ (C_2H_3)'''\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Acetylcarberin.	Essigs. (bei 203°.)	Diessigsäure.	Essigsäureanhydrid.

Als Gesammtresultat der hier entwickelten Ansichten ergiebt sich Folgendes:

1. Die Hydrate der einbasischen fetten Säuren, wenigstens die ersten Glieder der Reihe, sind wenig beständige Glycerine. 2. Die einbasischen Säuren bei niederen Temperaturen sind die condensirten Anhydride dieser Glycerine. 3. bei höherer Temperatur dagegen sind sie die directen Anhydride. 4. Wenn man eine Säure, z. B. Ameisensäure oder Essigsäure, mit Wasser löst, so ist dies nicht blos eine einfache Lösung, sondern eine Hydratation und Spaltung eines condensirten Anhydrids:

$$C_4H_8\Theta_4 + 2H_2\Theta = 2\left[CH_3,C\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.\right]$$

Diessigsäure. Essigsäurehydrat.

Vf. weist schliesslich noch darauf hin, dass diese Ansichten in der Wissenschaft nicht neu sind. Indem man nämlich das Essigsäurehydrat oder die Orthoessigsäure mit der Orthophosphorsäure vergleicht, geht man eben nur von denselben Ansichten aus, welche ODLING dazu führten, die salpeters. Salze von der Formel $N\Theta(\Theta M)_3$ als *Orthonitrate* und die basischen Carbonate, $C(\Theta M)_4$, als *Orthocarbonate* zu bezeichnen, Metallderivate einer vieratomigen Verbindung, $C(\Theta H)_4$, von denen man nur den Aether, *Orthokohlensäureäther*, $C(\Theta C_2H_5)_4$, kennt. Endlich gestatten die hier entwickelten Ansichten auch noch einige bisher dunkle Punkte aufzuklären, unter denen besonders die von HEINTZ gemachten Beobachtungen über die Schmelzpunkte der festen fetten Säuren zu nennen sind. Sollten nicht diese ebenfalls Verbindungen wie die Butteressigsäure und die Propionessigsäure bilden? Sollten nicht die beobachteten Schmelzpunkte vielleicht die Schmelzpunkte solcher gemischten Moleküle und nicht die Schmelzpunkte der primitiven Säuren sein? Man denke nur an die Schmelzpunkte von Metalllegirungen nach bestimmten atomistischen Verhältnissen.

Ohne sich jedoch auf solche weiter gehende Speculationen jetzt einlassen zu wollen, kommt Vf. auf die Anfangs gestellte Frage zurück, ob an dasselbe Kohlenstoffatom mehrere ΘH gebunden sein können. Er glaubt berechtigt zu sein, die

von KEKULÉ ausgesprochene Verneinung für zu weit gehend zu erklären; denn ausser dem Chloralhydrate, den Hydraten der fetten Säuren etc. steht dieser Verneinung auch noch die Existenz der *Glyoxylate*, $\begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ CH(OM)_2 \end{array}$, der *Mesoxalate*, $\left\{\begin{array}{l} [CO_2(M)]_2 \\ C \left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. \end{array}\right.$, und vielleicht auch die des *Propylphycits*, $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$ entgegen. Im Allgemeinen aber sind Verbindungen dieser Art wenig beständig und dissociiren sich mit der grössten Leichtigkeit in Wasser und Anhydrid. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 18. 535.)

Technische Notizen.

Künstliche Mutterlaugen und Mutterlaugensalze für Badezwecke werden bereits seit längerer Zeit in Deutschland dargestellt; die Fabrication derselben soll jetzt aber von den vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall in grossem Maassstabe aufgenommen werden, da die daselbst betriebene Fabrication von Brom die Beschaffung des wirksamsten Theiles der betreffenden Salzgemische wesentlich erleichtern soll. Diese Salze sollen in ihrer Wirkung und stets gleichmässigen Zusammensetzung den besten natürlichen Mutterlaugensalzen völlig gleichkommen und in einer leicht und klar löslichen Qualität mit garantirtem höchsten Gehalte an Brom und Jod, sowie in einer mit den natürlichen Laugen und Laugensalzen vollkommen übereinstimmenden Farbe und Beschaffenheit geliefert werden. Die Preise dieser Salze sind bedeutend billiger in Aussicht genommen als die der natürlichen; die wichtigsten davon sind Colberger, Elmener, Kösener, Kreuznacher, Rehmer, Sulzaer, Wittekinder und Vichyer Badesalze. (D. Ind.-Ztg. 1873. 168.)

Kaffeeproduction und Consumtion. Die gesammte Menge des im Jahre 1870—1871 in den Welthandel gelangten Kaffees wird auf 7,5 Mill. Ctr. berechnet. Davon waren producirt in

Brasilien	3,225700 Ctr.	Portorico	192000 Ctr.
Java und Sumatra	1,412000 „	Costarica	262800 „
Ceylon	1,000000 „	Venezuela	184200 „
San Domingo	450000 „	Guatemala	90000 „
Britisch-Indien	327200 „	Cuba	76000 „

Der Verbrauch war nach dem Durchschnitte für 1868—1871 in den einzelnen Ländern folgender:

	Gesammtverbrauch.	per Kopf
Belgien	443320 Ctr.	8,82 Zollpfd.
Niederlande mit den Colonien	1,942203 „	7,00 „
Schweiz	180704 „	6,76 „
Nordamerika	1,993601 „	5,20 „
Dänemark	86250 „	4,83 „
Deutschland	1,669238 „	4,35 „
Schweden	149061 „	3,60 „
Frankreich	1,168600 „	3,20 „
Oesterreich-Ungarn	535436 „	1,46 „
Italien	252742 „	0,94 „
Grossbritannien	265420 „	0,83 „
Russland	126369 „	0,18 „

Der Kaffeeconsum ist überall im Steigen; in einem halben Jahrhunderte hat er sich in Frankreich um das Sechsfache, in Oesterreich-Ungarn um das Fünffache gehoben und in Deutschland verdoppelt. (Der prakt. Techn. 1873. 31.)

Die Schmirgelfabrication. Der am meisten geschätzte Schmirgel kommt bekanntlich von der Insel Naxos; doch finden sich auch Gruben in Kleinasien. Die Schmirgelsteine haben im Aeusseren durch Beimengung von Eisenoxyd ein röthliches Ansehen, zuweilen kommen auch Adern von weissem Glimmer darin vor. Für die technische Verwendung handelt es sich nun darum,

diesen Schmirgelstein in scharfkantige Körner und Pulver zu verwandeln, und dies wird nach der seit etwa zehn Jahren durch die Gebrüder Scheerler in Tagolsheim (Elsass) eingeführten Methode in folgender Weise bewirkt. Die grössten Stücken Schmirgelstein (es kommen solche von über 50 Kgrm. vor) werden zuerst unter einem Dampfhammer von 3000 Kgrm. zerschlagen. Hierauf werden sie unter Pochstempeln von 180 Kgrm. Schwere und 0,6 Mtr. Hubhöhe, die 20—30 Schläge in der Minute machen, in Stücken höchstens von Nussgrösse zerstossen; die Bedienung dieses Werkes erfordert dabei nur einen Mann für eine tägliche Lieferung von 500 Kgrm. und das Product kommt dann sogleich auf die Mühlen und das Siebwerk. Kellermühlen mit Steinen, die durch eine verticale Welle auf einer festliegenden Tafel im Kreise herumgeführt werden, eignen sich hier nicht, da sie nicht scharfkantige, sondern abgerundete Körner liefern, die nur selten Anwendung finden können. Es wird vielmehr eine Art Quetsche oder Walzwerk angewendet; dieses besteht aus einem Paar harter Gusseisenwalzen, die beide durch Schrauben ohne Ende in Bewegung gesetzt werden. Auf der Welle, welche die aus gehärtetem Schmiedeeisen gefertigten Schrauben oder Schnecken trägt, befinden sich die Betriebsriemenscheiben und ein Schwungrad. Diese Triebwerksanordnung empfiehlt sich deshalb, weil sie einfach ist u. ein leichtes Nachstellen der Walzen gestattet, welches letztere sowohl wegen der zu erzielenden Feinheit als auch wegen der raschen Abnutzung der Walzen nothwendig wird. Ueber den Walzen befindet sich ein Rumpf zur Aufnahme des zu mahlenden Schmiergelb, und an dessen Untertheil eine Speisewalze mit Einschnitten, die so darauf vertheilt sind, dass das durch ein Seitenregister in Bezug auf seine Menge beliebig zu regulirende Material so über die ganze Länge der Walzen aufgeschüttet wird, dass letztere sich gleichmässig abnutzen. Dieses Mühlwerk ist etwa 2 Mtr. über dem Fussboden angebracht und das daraus hervorgehende Mahlgut fällt auf eine Reihe rechteckiger übereinander liegender Siebe, die in einen Holzschrank eingeschlossen sind. Jedes Sieb hängt an Riemen, wird durch Daumen gerüttelt und durch eine Stahlfeder zurückbewegt. Der nicht durch das obere Sieb fallende Schmirgel geht durch den Ausguss des Siebes in einen Kasten und wird nochmals zum Mahlen aufgegeben, während das durchfallende Material auf nach und nach feiner werdende Siebe gelangt. Was auf den einzelnen Sieben zurückbleibt, gelangt dann durch Trichter und Kanäle in die für die verschiedenen Feinheitsnummern bestimmten Behälter. Die untersten feinsten Siebe haben bis 5000 Oeffnungen pro □Cmtr. Früher benutzte man anstatt dieses Siebwerkes, welches gestattet, den gröbsten Schmirgel mit den gröbsten Siebmaschinen in Berührung zu bringen, sechseckig sich drehende Siebtrommeln, ähnlich wie die gewöhnlichen Mühlbeutelwerke, doch veranlasst diese Einrichtung zu bedeutende Unterhaltungskosten in Bezug auf das Siebwerk, und letzteres wurde auch zu leicht verstopft. Der im gemahlenen Schmirgel enthaltene und durch den Siebprocess aufgerüttelte Staub wird durch einen Ventilator angezogen, der die Luft aus den Siebschränken aussaugt, er setzt sich dann in den einzelnen Abtheilungen der Windleitung ab und sortirt sich da von selbst nach seiner Feinheit. Dieser Saugventilator erfüllt nebenbei den Zweck, die Luft im Arbeitslocale staubfrei zu erhalten. Durch dieses mechanische Siebwerk werden die Feinheitsnummern 4—13 erzeugt; die ganz groben Nummern 1—3 werden durch Handsieben hergestellt. Um alle gröberen Schmirgelkörner zu entfernen, die sich etwa in die feineren Nummern verirrt haben, wird übrigens das Product vor dem Verpacken nochmals mit der Hand ausgesiebt, jedenfalls aber die feinsten Nummern 11, 12, 13 noch einem besonderen Processe unterworfen, um den etwaigen Staub zu entfernen. Hierzu kommt der Schmirgel in ein grösseres Gefäss, aus welchem er auf eine Reihe über einander gestellter schiefer Ebenen aus Blech gelangt, um sich durch das Herabfallen von denselben auszubreiten. So vertheilt, fällt er alsdann auf andere schiefe Ebenen, die gegen die ersten rechtwinkelig stehen und paarweise einander entgegengesetzt sind, so dass sich eine Reihenfolge von Cascaden bildet. Quer durch diesen Schmirgelregen geht dann ein durch einen Saugventilator veranlasster Luftstrom, der den Staub anzieht und an einem anderen Orte niederlegt. Ausser auf diesem trocknen Wege wird das feine Schmirgelpulver auch durch Waschen gereinigt. Der Apparat hierzu ist eine theilweise mit Wasser gefüllte und in bestimmter Höhe mit einem Abflusshahne versehene Kufe. Das Schmirgelpulver wird in gewissen, zu regulirenden Dosen auf mechanischem Wege zugeschüttet, ein Rührer bewegt das Wasser, es fällt das Gröbere zu Boden, während der feinere Staub im Wasser schwebend erhalten wird. Das letztere lässt man dann in Behälter laufen, die einzelne Zwischenwände enthalten, und muss es beim Wege aus einer Abtheilung in die andere über einen Ueberfall laufen. In der ersten Abtheilung setzt sich das gröbste ab und so stufenweise in den andern das feinere; das Wasser der letzten wird dann beständig wieder in die erste Kufe zurückgepumpt. (D. Ind.-Ztng. 1873. 173.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 21. **Chemisches Central-Blatt.** 21. Mai 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Th. du Moncel, Ueber die Einwirkung *elektrischer Ströme auf Quecksilber* unterhalb verschiedener Flüssigkeiten. (C. r. **76.** 880.)

A. Cazin, Ueber zusammengesetzte *elektrische Funken.* (C. r. **76.** 875.)

A. von Waltenhofen, Zum *Lullin'schen Versuche.* Notiz über eine bemerkenswerthe Eigenschaft des Glycerins. Vf. hat beobachtet, dass das Glycerin in ausgezeichneter Weise die Eigenschaft besitzt, eine Umkehrung des unter dem Namen des Lullin'schen Versuches bekannten Entladungsversuches zu bewirken. Bestreicht man nämlich ein Stück Carton oder Papier mit Glycerin und stellt das so präparirte Blatt dergestalt zwischen zwei mit den beiden Belegungen einer Leydener Flasche oder den beiden Conductoren eines Ruhmkorff'schen Apparates leitend verbundene Spitzen, dass letztere das Blatt beiderseits, aber in nicht gerade gegenüberliegenden Punkten berühren und zwar die positive Spitze auf der bestrichenen, die negative auf der nicht bestrichenen Seite, so findet die durch die Funkenentladung bewirkte Durchbohrung immer an der positiven Spitze Statt, während sie bei einem nicht präparirten Blatte bekanntlich immer an der negativen Spitze geschieht. Dass gewisse Substanzen diese Eigenschaft besitzen, hat Vf. schon in seinen im Jahre 1866 erschienenen Abhandlungen über den Lullin'schen Versuch veröffentlicht, doch haben sich jene Substanzen insofern als zu weiteren Untersuchungen in dieser Richtung wenig geeignet erwiesen, als sie sich mehr oder weniger rasch in der Weise verändern, dass sie obige Eigenschaft verlieren. Zur Erforschung des noch sehr räthselhaften Lullin'schen Experimentes, dessen Aufklärung auch für andere physikalische Fragen sehr belangreich werden dürfte, scheint es daher von grosser Wichtigkeit zu sein, endlich am Glycerin eine Substanz entdeckt zu haben, welche das beschriebene, in des Vf. diesbezüglichen Abhandlungen sogenannte „hydroelektrisch positive" Verhalten nicht nur ganz entschieden, sondern auch für die Dauer besitzt. (Pol. J. **207.** 305.)

J. Lissajous, Ueber das *Phonoptometer*, ein Instrument zur optischen Untersuchung periodischer oder continuirlicher Bewegungen. (C. r. **76.** 878.)

4. Organische Chemie.

Rosenstiehl, Ueber das *Nitrotoluol*: Geschichtliches; unmittelbare Analyse des rohen Nitrotoluols; Ursprung der Isomerie der beiden Nitrotoluole; ist das Toluol ein Gemenge zweier isomeren Kohlenwasserstoffe?; über die gleichzeitige Bildung Isomerer in bestimmten Verhältnissen; vergleichende Untersuchung der isomeren Nitrotoluole. (Ann. Chim. Phys. [4] **27.** 433.)

Riban, Untersuchung über die *Kohlenwasserstoffe der Tereben-Reihe*, insbesondere über reines *Tereben.* Dieser Körper besitzt nicht die Eigenschaften, welche man ihm gewöhnlich beilegt. Wird er nach dem Verfahren von DEVILLE dargestellt, so ist er ein Ge-

menge von *Cymol*, bei 175—177° übergehend (entstehend durch unvollkommene Verbrennung des Terebens durch den Sauerstoff der Schwefelsäure) u. *Tereben*, bei 155° siedend, welches die Polarisationsebene nicht dreht und sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallinischen Chlorhydrat verbindet, das mit dem *Terebenthen-Chlorhydrat* isomer ist. Mit kaltem Wasser spaltet es sich in Chlorwasserstoff und inactives (β-) Camphen $\Theta_{10}H_{16}$. Absoluter oder wässriger Alkohol wirkt ebenso. Durch Fractioniren der über 177° siedenden Producte erhielt man zwischen 190—220° eine geringe Menge Flüssigkeit, aus welcher sich durch Abkühlen eine Substanz verdichtete, die den Geruch und die äusseren Eigenschaften des Camphers besitzt. Sie schmilzt bei 169°. Durch die Einwirkung von Wasser auf die verschiedenen Chlorhydrate der Terbenreihe ist es dem Vf. gelungen, die Isomerie des Terebenthen-, Champhen- und Tereben-Chlorhydrates darzuthun. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 242.)

D. Tommasi, Einwirkung von *Chloracetylchlorür auf Anilin und Toluidin*. Diese beiden Basen tauschen ein Atom Wasserstoff gegen Chloracetyl aus und geben neue krystallisirte Producte: *Phenylchloracetamid* $(\Theta_6H_5)H(\Theta_2H_2ClO)\}N$ und *Benzylchloracetamid* $(\Theta_7H_7)H(\Theta_2H_2ClO)\}N$. Diese Körper werden auf ähnlichem Wege erhalten wie der Chloracetylharnstoff (C.-Bl. 1873. 259.) Die einzige Vorsichtsmaassregel, welche man zu nehmen hat, besteht darin, das Anilin oder Toluidin nur in ganz kleinen Mengen auf einmal in das abgekühlte Chloracetylchlorür einzutragen. Man wendet für 1 Mol. Anilin oder Toluidin ein wenig mehr als 1 Mol. Chloracetyl an. Die Reactionen verlaufen ganz glatt unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Das Phenylchloracetamid krystallisirt in feinen Nadeln aus der wässrigen, in warzigen Tafeln aus der alkoholischen Lösung. Es schmilzt bei 97° und sublimirt bei höherer Temperatur, in Aether und Essigsäure löst es sich in der Kälte in ziemlich beträchtlicher Menge, in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure sehr leicht in der Wärme; durch siedende Salpetersäure wird es in ein nitrirtes Product umgewandelt, welches noch nicht analysirt werden konnte. Das Benzylchloracetamid krystallisirt in prismatischen Nadeln, welche bei 110° sublimiren und bei 162° schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem; in Schwefelsäure und Essigsäure löst es sich unbedeutend in der Kälte, ziemlich leicht in der Wärme, in Chlorwasserstoffsäure ist es unlöslich. Mit Salpetersäure scheint es ebenfalls ein nitrirtes Product zu geben. (C. r. **76**. 885.)

Rud. Fittig und **Eug. Ostermayer**, Ueber das *Phenanthren*. Die Vff. geben einen ausführlichen Bericht über die Untersuchung des von ihnen im Theeröle aufgefundenen Kohlenwasserstoffs (vgl. C.-Bl. 1873. 13.) Dem dort Gesagten ist noch Folgendes hinzuzufügen. *Diphensäure* (nicht Diphenylsäure S. 24. Z. 27 v. o.) entsteht aus dem Phenanthrenchimon $C_{14}H_8O_2$ nach der Gleichung:

$$\Theta_{14}H_8\Theta_2 + H_2\Theta + \Theta = \Theta_{14}H_{10}\Theta_4.$$

Sie ist eine wohlcharakterisirte, zweibasische Säure und daher kommt ihr die am angeführten Orte gegebene Constitution zu. Das *Bariumsalz*, $\Theta_{14}H_8\Theta_4Ba + 4H_2\Theta$, krystallisirt in gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen, welche sehr wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehören. An trockener Luft verwittert es ziemlich rasch. In Wasser ist es leicht löslich. Das *Calciumsalz*, $\Theta_{14}H_8\Theta_4Ca + 2^1/_2 H_2\Theta$. Leichter löslich als das vorige, würde nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. *Magnesiumsalz*, $C_{14}H_8\Theta_4Mg + 4H_2\Theta$ krystallisirt aus der mit kohlensaurem Magnesium neutralisirten u. auf ein kleines Volumen verdampften Lösung der Säure in farblosen blättrigen Krystallen. Das *Silbersalz*, $C_{14}H_8\Theta_4Ag_2$ scheidet sich auf Zusatz von Silberlösung zu der Lösung eines der anderen Salze als ein weisser voluminöser, in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag ab. — Das *Diphenylenketon*, welches man durch Erhitzen der Säure mit überschüssigem gebrannten Kalke erhält, entsteht nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}\Theta_6H_4.\Theta\Theta.\Theta H \\ | \\ \Theta_6H_4.\Theta\Theta.\Theta H\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_4 \\ | \\ \Theta_6H_4\end{matrix}\right\rangle \Theta\Theta + \Theta\Theta_2 + H\Theta.$$

Diese Zersetzung ist vollkommen analog derjenigen, welche die einbasischen Säuren bei der Ketonbildung erleiden:

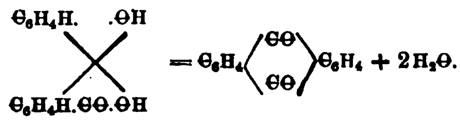
$$\begin{matrix}\Theta H_3.\Theta O.\Theta H \\ \Theta H_3.\Theta\Theta.\Theta H\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\Theta H_3 \\ \Theta H_3\end{matrix}\right\rangle \Theta\Theta + \Theta\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Aus diesem Grunde eben wurde der Verbindung der Name Diphenylenketon gegeben. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen hellgelben, völlig durchsichtigen Tafeln, seltener in dicken compacten Krystallen; aus wässrigem Alkohol, worin es schwerer löslich ist, scheidet es sich beim Erkalten in kleinen gelben Nadeln oder Blättchen ab. Die gelbe Farbe ist der Verbindung eigen und rührt nicht von einer Verunreinigung her. Sie schmilzt constant bei 83,5—84° und siedet über 300° ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen lässt sie sich, wenngleich nicht sehr leicht, destilliren. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit schön weinrother Farbe u. scheidet sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab, wird aber die Lösung in

Schwefelsäure erhitzt, so bleibt sie bei nachherigem Zusatze von Wasser klar. — Die Bildung der durch Schmelzen von Diphenylenketon mit Kalihydrat erhaltenen Säure erfolgt durch directe Addition:

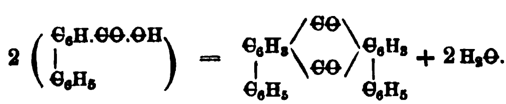
$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO + KOH = \begin{matrix} C_6H_4.CO.OK \\ | \\ C_6H_5. \end{matrix}$$

Dieser Constitution zufolge ist sie als *Phenylbenzoësäure*, d. i. die Monocarbonsäure des Diphenyls anzusehen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser wenig löslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in kleinen, völlig farblosen, verästelten, dem Reife ähnlichen Krystallaggregaten. Sie schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem farblosen Oele. Im Haarröhrchen schmilzt sie constant zwischen 110 und 111°. Lässt man die geschmolzene Säure in dem Bade langsam erkalten, so geht sie meistens wieder in den krystallinischen Zustand über, nimmt man die Probe aber aus dem Bade heraus, damit sie rascher erkalte, oder erhitzt man eine grössere Menge von Säure in einer offenen Röhre zum Schmelzen und lässt darauf rasch erkalten, so erhält man eine durchsichtige, völlig farblose, zähe, klebrige Masse, die tagelang in diesem Zustande bleibt und erst beim Rühren mit einem Platindraht langsam wieder fest krystallinisch wird, dann aber genau denselben Schmelzpunkt wie vorher besitzt. Es erinnert dieses Verhalten der Säure sehr an das des Schwefels. Das *Calciumsalz*, $(C_{13}H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, ist ziemlich schwer löslich in Wasser und krystallisirt bei geeigneter Concentration in hübschen Gruppen von kleinen farblosen Krystallen. Einmal abgeschieden löst sich das Salz selbst in siedendem Wasser nur langsam auf, erfordert sehr viel Wasser u. die so erhaltene Lösung scheidet erst, nachdem sie wieder durch Eindampfen concentrirt ist, Krystalle ab. Durch Erhitzen mit Aetzkalk geht die Säure wieder in Diphenylenketon über, wobei sich zugleich, jedoch in geringen Mengen, *Diphenyl* bildet. In grösseren Mengen erhält man dasselbe, wenn man das Calciumsalz der Phenylbenzoësäure für sich ohne Kalkhydrat erhitzt. Diese Reaction spricht unzweifelhaft für die angenommene Constitution der Formel und daraus folgt, dass die Diphensäure, aus welcher jene durch sehr einfache, glatt, ja mit quantitativer Schärfe verlaufende Reaction entsteht, als eine Dicarbonsäure des Diphenyls anzusehen ist und in der That die oben gegebene Formel hat. — Ob dem Diphenylenketone die einfache Formel $C_{13}H_8O$ oder nicht vielmehr die verdoppelte $C_{26}H_{16}O_2$ zukommt, müssen die Vff. jetzt noch zweifelhaft lassen. Einiges würde für die Verdoppelung sprechen. Kekulé hat nämlich vor Kurzem (C.-Bl. 1872. 803) angegeben, dass sich beim Erhitzen von benzoësaurem Kalk Anthrachinon bildet. Diese Reaction verläuft nach der Ansicht der Vff. in der Weise, dass die Hydroxylgruppe von je einem Molekül Benzoësäure (oder Oxybenzoësäure) mit einem Wasserstoffatome des Benzolrestes eines zweiten Moleküls zusammen als Wasser austritt und die beiden Reste sich wechselseitig binden:



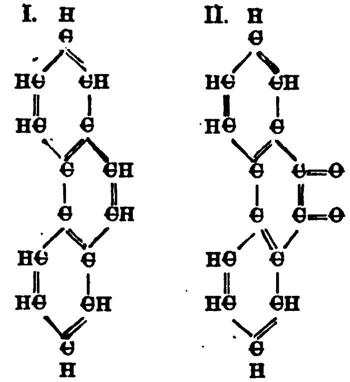
2 Mol. Benzoësäure. Anthrachinon.

Dem entsprechend würde die Entstehung des Diphenylenketons nach der Gleichung



Phenylbenzoësäure. Diphenylenketon.

erfolgen, u. das Diphenylenketon wäre dann als ein diphenylirtes Anthrachinon aufzufassen. Die physikalischen Eigenschaften des Diphenylenketons sprechen allerdings mehr für die einfache Formel. Aber auch in diesem Falle würde seine Bildung analog der des Anthrachinons aus Benzoësäure sein, nur mit dem Unterschiede, dass bei der Benzoësäure zu der Reaction nothwendig zwei Moleküle erforderlich sind, während bei der Phenylbenzoësäure, die ja in ihrem Moleküle ein zweites C_6H_5 enthält, die Reaction mit einem Moleküle stattfinden kann, indem das zur Wasserbildung erforderliche Wasseratom diesem zweiten C_6H_5 entzogen wird. Ueber die Natur des Phenanthrens haben sich die Vff. (a. a. O.) schon dahin ausgesprochen, dass demselben die Constitutionsformel I zukommt, wonach dann dem Phenanthrenchinon die Formel II zukommen würde:



Phenanthren. Phenanthrenchinon.

Bei der Chinonbildung werden die beiden in der Kette —CH=CH— enthaltenen Kohlenatome oxydirt und zwar, wie die Verfasser glauben, unter Aufhebung der doppelten Bindung durch Umwandlung dieser Kette in die Kette —CO—CO—. Bei dieser Gelegenheit sprechen sich die Vff. gegen die von Graebe vertretene Ansicht über die Natur der Chinone aus: „Die Bildung der Chinone durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe macht die Annahme, dass der Sauerstoff in ihnen ganz mit Kohlenstoff verbunden ist und durch seinen Eintritt die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome aufgehoben wird, viel wahrscheinlicher, als die Graebe'sche Hypothese, dass die beiden Sauerstoffatome in den Chinonen unter sich verbunden sind. Alle bekannten Reactionen der Chinone lassen sich damit sehr gut und zum Theil besser als mit Graebe's Annahme in Einklang bringen. Namentlich bietet die Umwandlung in Hydrochinon nicht die geringste Schwierigkeit; denn dass durch Anlagerung von Wasserstoff an Sauerstoff Kohlenstoffbindung eintreten kann, dass sogar Kohlenstoffatome, welche vorher weder in directer noch indirecter Verbindung mit einander stehen, dadurch veranlasst werden, sich mit einander zu verbinden, ist durch viele Thatsachen nachgewiesen und den Chemikern seit langer Zeit geläufig. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 361.)

E. Jungfleisch, Ueber die Einwirkung von *Wasser auf rechtsdrehende Camphersäure*. Bei 180° erhält man krystallisirte inactive Camphersäure in weissen Schuppen. Dieselbe konnte bis jetzt noch nicht in rechts- und linksdrehende gespalten werden; sie ist vielleicht identisch mit der Mesocamphersäure von Wreden. Wenn man auf 280—282° erhitzt, so erhält man eine andere Säure, welche inactiv ist und nach einigen vorläufigen Versuchen die spaltbare oder *Paracamphersäure* von Chautard zu sein scheint. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 290.)

A. Petit, Ueber die *Chlorhydrate des Narceïns*. Die Löslichkeitsverhältnisse desselben bei gewöhnlicher Temperatur sind folgende: Narcein ist löslich in 769 Thln. Wasser, N + HCl in 277, N. + 2HCl in 150, N. + 3HCl in 130 und N. + 4HCl in 50 Thln. Wasser. (Bull. Soc. Chim. Par. **18**. 534.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Laujorrois, Ueber *Fäulniss, Desinfection und Aufbewahrung der organischen Substanzen*. Bekanntlich geht Gelatine sehr leicht in Fäulniss über; bei 25° zeigen sich schon nach 48 Stunden Pilzbildungen und die Substanz zerläuft unter vollständiger Zersetzung. Versetzt man aber eine Gelatinelösung mit 1 p. c. Fuchsin, so widersteht sie der Fäulniss, wie es scheint, vollständig. Vf. hat eine solche Mischung 11 Monate lang in Berührung mit atmosphärischer Luft stehen, ohne dass sie sich anscheinend auch nur im Mindesten verändert hätte. Ferner wickelte er am 20. December 1872 50 Grm. Ochsenfleisch in Fliesspapier, welches mit einer Lösung von solcher anilinhaltigen Gelatine getränkt war und liess es frei an der Luft liegen. Bis zum 10. März hat dieses Fleisch trotz der verhältnissmässig warmen Wintertemperatur gar keine chemische Veränderung erlitten; nur sind die Fasern zähe wie Guttapercha geworden. Ein Stück dieses Fleisches wurde 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser eingeweicht, es zeigte keinen unangenehmen Geruch und überhaupt keine Spur von beginnender Zersetzung. Urin, den man mit 1/1000 Anilinviolet versetzt u. in einer Probirröhre in freier Luft stehen gelassen hatte, blieb seit dem 20. Januar bis zur Zeit der Mittheilung (10. März) unverändert. In gleicher Weise konnte ein Kaffeeaufguss die genannte Zeit lang unverändert aufbewahrt werden. (C. r. **76**. 630.)

A. Müntz, Ueber die *zuckerartige Substanz in den Pilzen*. Bei seinen Untersuchungen über die Pilze hat Braconnot eine neue Substanz beschrieben, welche er für eine neue Zuckerart hielt. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass es Mannit ist u. Braconnot's Angaben stimmen im Allgemeinen auch damit überein. Um zu sehen, ob der Mannit die einzige zuckerartige Substanz in den Pilzen ist, hat Vf. im vorigen Jahre eine grosse Zahl von verschiedenen Pilzarten in Untersuchung genommen. Darunter fanden sich viele, aus denen sich kein Mannit, dagegen ein leicht krystallisirbarer Syrup gewinnen liess. Die

gereinigten Krystalle zeigten alle Eigenschaften der *Trehalose* von Berthelot. Einige andere Pilzarten schienen nur Mannit zu enthalten, wenigstens konnte keine Trehalose nachgewiesen werden; noch andere u. zwar der grössere Theil der untersuchten enthalten zu gleicher Zeit und in sehr verschiedenen Verhältnissen Mannit und Trehalose; wieder andere und darunter die bekanntesten Arten (Agar. muscar. etc.) enthalten nur Trehalose und nicht selten in sehr bedeutender Menge (bis zu 10 p. c. der Trockensubstanz). Endlich finden sich Species (Bol. cyan.), welche zugleich Mannit, Trehalose und einen die Kupferlösung reducirenden Zucker enthalten, dessen Natur nicht genau festgestellt werden konnte. Bemerkenswerth ist, dass botanische Aehnlichkeiten von Einfluss auf die Art des Zuckers sind, und dass mitunter von sehr verwandten Species die auf demselben Boden und unter denselben Bedingungen wachsen, die einen nur Mannit, die anderen nur Trehalose enthalten. Dieser Unterschied scheint anzudeuten, dass die Functionen dieser Species nicht dieselben sind und dass die einen ein Hydrogenirungsvermögen besitzen müssen, welches anderen abgeht. (C. r. **76.** 649.)

F. Boyer und **H. Coulet** lassen ein am 21. Februar 1870 bei der Pariser Akademie deponirtes versiegeltes Packet öffnen folgenden Inhalts. Zur Erkennung der *natürlichen Färbung des Rothweins* kocht man mit Zinnsalz gebeiztes Leinenzeug in dem Wein, wobei dasselbe unverändert bleibt, wenn die Farbe natürlich ist, dagegen rothen Farbstoff fixirt, wenn der Wein mit Cochenille gefärbt war. Behandelt man das Zeug nachher mit alkalischer oder ammoniakalischer Lösung, so bleibt der Cochenillefarbstoff unverändert, während das Zeug eine grüne Farbe annimmt, wenn die Farbe natürlich war. (C. r. **76.** 585.)

A. Béchamp, Ueber die Ursache des *freiwilligen Gerinnens der Milch* u. der Alkohol-, Essig- und Milchsäuregährung dieser Flüssigkeit. (C. r. **76.** 654. 836.)

P. Schützenberger u. **Ch. Risler**, Ueber die *oxydirende Wirkung des Blutes*. (C. r. **76.** 440.)

Sacc, *Analyse von Agaricus foetidus*. Dieselbe ergab 67,20 Wasser, 0,60 Mannit, 0,09 Pectinsäure, 4,66 Fibrin, 1,55 Bassorin, 20,09 Cellulose, 0,68 Fette, Säuren, Farb- und Riechstoffe, und 5,13 Asche. (C. r. **76.** 505.)

O. Hesse, Studien über die *Alkaloide der Chinarinden*. (Ann. Chem. Pharm. **166.** 217.)

Rabuteau, Ueber die *giftigen Wirkungen des Tetramethylammoniums und Tetramylammoniumjodürs*. (C. r. **76.** 887.)

J. V. Divis, Ueber eine *rationelle Verwendung der Knochengasabfälle zur Fabrication von reinem Salmiak*. Es ist jedem Fachmanne hinlänglich bekannt, dass die Fabrication reiner Ammoniaksalze aus den Abfällen der Gasanstalten und Knochenverkohlungsöfen nur mühsam gelingt, indem das gleichzeitig gewonnene thierische Oel (oleum animale Dippeli) sehr schwer und nie vollständig zu beseitigen ist und die den Krystallen hartnäckig anhaftenden Theerstoffe lassen dem Fabrikanten keine andere Wahl, als die Rohproducte einer Sublimation zu unterwerfen. Diese Operation lässt natürlich die reine Waare im Preise steigen u. ist auch in kleineren Etablissements, wie z. B. in Gasanstalten der Zuckerfabriken, nicht ausführbar. Die directe Darstellung von Salmiak aus dem Theerwasser mit Hilfe der Salzsäure, ist ausserdem eine Quelle von unzähligen Unannehmlichkeiten. Das Theerwasser enthält neben dem kohlensauren Ammoniake beträchtliche Mengen von Schwefelammonium und Cyanammonium, welche beide durch Salzsäure zersetzt werden, wodurch die übelriechenden Gase die ganze Umgebung verpesten. Es geschieht auch dem minder behutsamen Arbeiter sehr oft, dass bei der Neutralisirung das Ammoniakwasser in Folge reichlicher Kohlensäureentwickelung überschäumt, wodurch häufige Verluste herbeigeführt werden. Die erwähnten Schattenseiten erwägend, hat sich der Vf. zur Aufgabe gemacht, eine billige u. allseitige Ausnützung der Knochengasabfälle aufzufinden, welche namentlich für Zuckerfabriken, welche ihre Betriebsknochenkohle selbst bereiten, empfehlenswerth wäre. Auch die Spodiumfabriken finden in dem sogleich zu erörternden Verfahren einen Fingerzeig, wie sie ihre Nebenproducte am vortheilhaftesten in der Fabrik selbst bearbeiten könnten.

Das Princip der Methode basirt auf einer Analogie mit der Rohzuckerfabrication, indem die Vorgänge der Saturation, Filtration, des Verkochens, Füllen in Formen u. Ausdecken bis zum „Nettmachen" der Brode, fast in derselben Art u. Reihenfolge zur Geltung kommen. Es ist dies durchaus kein technologisches Caprizzio; die musterhaft dirigirte Zuckerfabrik in Pardubitz (Böhmen) hatte schon vor zwei Jahren des Vfs. Methode acceptirt und die nach ihr ausgebeutete Menge Salmiaks und seine ausserordentliche Reinheit, bei verschwindend kleinen Darstellungskosten, liefern den besten und maassgebenden Beleg für die praktische Lebensfähigkeit des Verfahrens, welches hier in Kürze besprochen werden soll. Pardubitz bereitet einen Theil seiner Betriebsknochenkohle in dem Sebor'schen Knochenofen, dessen vorzügliche Construction alle bisherigen Versuche dieser Art übertrifft u. derwegen seiner ausgezeichneten Leistungen rühmlichst anempfohlen zu werden verdient. Der Sebor'sche Knochenofen wurde auch beinahe in sämmtlichen Spodiumfabriken Oesterreichs, sowie in einer grossen Anzahl der Zuckerfabriken Böhmens adoptirt. Die Menge der aufgefangenen ammoniakalischen Rohlauge schwankt, je nach der Gattung

der Knochen, zwischen 8—10 p. c. und beträgt ihr Ammoniakgehalt 7—9 p. c. An Thieröl resultirten etwa 1,7—2 p. c. Die Ammoniaklauge wird in alten Petroleumfässern gesammelt und man lässt ihr zwei bis drei Tage Zeit, damit die in ihr suspendirten Fett- und Theerbestandtheile wo möglich auf die Oberfläche hinaufschwimmen. Sie werden mit einem beinahe flachen Schaumlöffel abgeschöpft u. zur weiteren Benutzung in Fässernauf bewahrt. Die oberflächlich gereinigte ammoniakalische Lauge wird mässig erhitzt und ihr eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium dermaassen zugesetzt, dass die Lauge mit Salzsäure nicht mehr aufschäumt. Gewöhnlich aber wird die endliche Neutralisirung durch Salzsäure mit Hilfe der beiden Lackmuspapierreactionen vorgenommen. Es ist dies die einzige chemische Probe die zwar einen gewissenhaften und verlässlichen Menschen erheischt, aber in kürzester Frist zu erlernen ist. Um einen Chlorcalciumüberschuss zu verhüten, ist es angezeigt, dass der noch ungeübte Arbeiter einen geringen Antheil von kohlensaurem Ammoniake unzersetzt lasse, was man ja durch schwache Bläuung des rothen Lackmuspapierstreifens jeder Zeit nachweisen kann. Der in reichem Maasse gebildete voluminöse Niederschlag des kohlensauren Kalkes wirkt durch seine Flächenanziehung ähnlich wie bei der Saturation der Rübensäfte; er umhüllt die suspendirten Unreinigkeiten und reisst sie mit zu Boden. Dadurch resultirt eine ziemlich reine Salmiaklösung, die nach wenigen Stunden mittels eines Kniehebers abgezogen werden kann; am Boden der Präcipipationsgefässe sammelt sich ein schmutziger Schlamm, welcher ausgepresst einen guten Dünger liefert.

Zu der eben besprochenen Manipulation muss, wie gesagt, die Chlorcalciumlösung eine concentrirte sein und die Flüssigkeit wird etwas erhitzt; diese Maassregeln sind deswegen unerlässlich und immer zu beobachten, weil schwache Salmiaklösungen beim Abdampfen die Eisenschalen stark angreifen, indem eine fortwährende Ammoniakentwickelung unter gleichzeitiger Lösung einer äquivalenten Menge Eisens Statt findet; die so gewonnene Salmiaklauge enthält dann eine Doppelsalzlösung von Eisenchlorürchlorammonium. Nimmt man aber die Präcipitation in der Kälte vor, so bleibt ein Antheil von Chlorcalcium unzersetzt und hat eine unvermeidliche Verunreinigung des Salmiaks zur Folge. Die Chlorcalciumlösung wird in der Fabrik selbst zubereitet, indem man die schon benutzten Kalkeinlagen aus den Gasreinigern oder den Saturationskalk in Salzsäure auflöst. Die aus den Präcipitationsgefässen abgezogene Salmiaklösung ist ganz hell, mit einem Stiche ins Gelbe, und wird in einem eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, wodurch abermals eine beträchtliche Menge der in ihr suspendirten Unreinigkeiten auf der Oberfläche sich ansammelt und mit dem Schaumlöffel abgeschöpft wird; hierauf gelangt die Flüssigkeit siedend heiss zur Filtration. Diese geschieht in einem hölzernen Bottiche, dessen Höhe etwa 5—6', dessen Durchmesser aber nur $1^1/_2$—2' beträgt. Derselbe ist mit einem doppelten, mit Stroh belegten Boden versehen, und mit dem Gemische von kleinkörniger Holzkohle, Coaks und altem Spodium gefüllt. Die heisse Flüssigkeit wird oben aufgegossen u. unter dem falschen Boden durch einen Hahn abgezogen. Der Filterinhalt bleibt fünf bis sechs Tage in Verwendung und geschieht seine Wiederbelebung dadurch, dass man oben wiederholt kochendes Wasser aufgiesst u. das unten ablaufende Schmutzwasser bei der Bereitung des Chlorcalcium in Verwendung bringt. Die Abdampfung der filtrirten Salmiaklösung geschieht in Kesseln von geringer Tiefe, welche zweckmässig in einem gewöhnlichen Herd bei der Gasanstalt eingemauert werden, so dass der Rauchkanal des Herdes in den Kamin der Gasanstalt mündet, wodurch ein vorzüglicher Luftzug eingeführt wird.

Damit die beim Verkochen sich etwa bildenden Gase den betreffenden Arbeiter und die nächste Umgebung nicht belästigen, empfiehlt sich ein Holzdeckel, der in der Mitte eine Blechröhre von 6" D. aufnimmt, welche ebenfalls mit dem Rauchfange der Gasanstalt in Verbindung gesetzt werden kann. Wurde bei der vorangehenden Präcipitation und Filtration mit Umsicht operirt, so ist diese Maassregel überflüssig, da der grösste Theil von Empyreuma entfernt wurde.

Durch die rasch fortschreitende Eindickung der Salmiaklösung setzen sich bald Salzkrystalle ab und ist ein öfteres Umrühren behufs feinen Kornes nicht nöthig, da das aufwallende Sieden die Flüssigkeit in fortwährender Bewegung erhält; nur von den bereits trockenen Kesselwänden werden die Krystalle zeitweise mit einer Holzkrücke abgestreift, um ihre Sublimation zu verhüten. In dem Maasse, als die Flüssigkeit in Folge des Verdampfens abnimmt, wird sie mit frischem Filtrate ersetzt und wird das Feuer eingestellt, wenn sich am Boden eine circa 3" dicke Schicht von Salzkörnern angesammelt, an der Oberfläche jedoch eine ziemlich starke Kruste gebildet hat.

Die Füllmasse wird nun in alte, unten verstopfte Melisformen oder Lomps gefüllt und mit einem Holzstabe kräftig durchgerührt. Damit bezweckt man die Bildung feinen Kornes, das im Innern keine Mutterlauge eingeschlossen zurückhält. Die Formen werden in durchgebohrte Bretter über einem Holzkasten womöglich vertical aufgestellt und nachdem die Masse vollständig erstarrt und erkaltet, wird der Stöpsel aus der Spitze der Form ausgezogen und die dadurch gebildete Oeffnung mittels eines spitzen Holzstückes erweitert, um

das Abtropfen der Brode zu erleichtern. Ist die Mutterlauge bis „auf den Kopf" abgelaufen, so schreitet man zum Decken der Brode und ist auch dieses ein Analogon des Zuckbrod-Deckens. Die obere Schichte des Brodes wird etwa 1 Zoll tief ausgeschnitten und die abgekratzte Salzkruste zur ersten Decke verwendet. Die nachfolgende zweite u. dritte Deckkläre bereitet man durch Auflösen netter Salmiakbrode in heissem Wasser, wodurch concentrirte Lösungen erzielt werden, die beim Erkalten überschüssige Krystalle absetzen. Das Decken geschieht selbstverständlich nur mit solchen übersättigten Lösungen, damit im Brode nicht Einläufe entstehen, die einen Verlust am I. Producte zur Folge hätten. Die feuchten, nett gedeckten Brode werden alsdann gelöscht, d. h. aus den Formen genommen und mit der Basis auf ein Brett gestellt, wo sie den warmen Sonnenstrahlen ausgesetzt werden. Um das Trocknen zu beschleunigen und vollständiger zu machen, werden die Brode zerstossen, was ohne jegliche Mühe gelingt und mit einem Holzstempel ausgeführt werden kann. Die von den Salmiakbroden abtropfende Mutterlauge und zweite Salmiakkläre wird im Kessel zum Sieden erhitzt, filtrirt und abermals auf Korn verkocht. Die dritte Deckkläre jedoch wird für sich gesammelt und zum nachfolgenden Ausdecken als zweite Deckkläre aufbewahrt. An den Wänden und am Boden des Holzbottiches wachsen mit der Zeit schöne, grosse Würfelkrystalle (gewöhnlich krystallirt der Salmiak in kleinen Octaëdern oder feinen Nadeln) auf, die sich zu treppenartigen Drüsen vereinigen, eine dem Rauchtopas ähnliche Farbe besitzen und sich durch scharf begrenzte Krystallflächen auszeichnen. Diese „Candis-Krystalle" werden in die Salmiaklauge „eingeworfen" und durch Filtration gereinigt.

Um zu constatiren, in wie ferne der nach dem geschilderten Verfahren dargestellte Salmiak rein ist, hat der Vf. eine chemische Analyse der ihm durch Zuckerfabrikationsdirector J. Pfleger zugeschickten Salmiakprobe unternommen, deren Ergebnisse die folgenden sind:

Chlorammonium (als Ammoniumplatinchlorid bestimmt)	95,3
Wasser	4,2
	99,5

Der Salmiak enthält keine Spuren von Kalk, nur äusserst geringe von Empyreuma; das Eisen ist nicht nachweisbar.

Zur Controle folgt hier eine kurze Tabelle über die Dichte einiger Salmiaklösungen, welche nach der Angabe der Balling'schen Spindel, bezogen auf die Gewichtsprocente des untersuchten, trockenen Salmiaks entworfen wurde

Grade nach Balling	Gewichtsprocente an Salmiak	Grade nach Balling	Gewichtsprocente an Salmiak	Grade nach Balling	Gewichtsprocente an Salmiak
0,5°	1,0 Proc.	1,6°	2,5 Proc.	3,1°	4,0 Proc.
0,8°	1,5 „	2,1°	3,0 „	3,6°	4,5 „
1,2°	2,0 „	2,6°	3,5 „	4,2°	5,0 „

Es bleibt noch übrig, die geringen Darstellungskosten von Salmiak zu documentiren und sie sollen auf 1 Centner des gewonnenen Salzes berechnet werden. Die sämmtlichen geschilderten Operationen werden in der Pardubitzer Zuckerfabrik von einem einzigen Arbeiter besorgt und hat demnach der maximale Kostenüberschlag folgende Auslagen aufzuweisen.

2,5 Centner	Steinkohle à 60 kr.	fl. 1,50
2,0 „	Salzsäure von 21° Beaumé à 3 fl.	„ 6,—
0,55 „	Kalk	„ 0,30
Arbeitslohn per Centner		„ —,25
	Summa	fl. 8,05

Da nun 1 Centner des im Handel vorkommenden Salmiaks wenigstens fl. 28,5 kostet, beträgt der Reingewinn per 1 Centner Salz = fl. 20,45, was bei einer nur mässig starken Knochenkohleproduction eine nicht zu verschmähende Summe repräsentiren dürfte.

Was die praktische Verwerthung des thierischen Oels anbelangt, muss jeder zugestehen, dass in dieser Richtung bis jetzt nur sehr wenig versucht wurde. Es ist immerhin zur Bereitung einer guten Schmiere geeignet, oder aber kann man es (ähnlich den Petroleumrückständen) zur Darstellung eines brillanten Leuchtgases verwenden. Zu letzterem Behufe muss man das Fett von der adhärirenden Ammoniaklauge vollständig befreien und austrocknen. Zu dem Zwecke giebt man dem feuchten Fette eine grosse Oberfläche, indem Steinkohlenstückchen damit getränkt u. der Luft ausgesetzt werden. In der Pardubitzer Zuckerfabrik sollen Versuche angestellt werden, ob sich nicht kleine Coaksstücke, die mit dem thierischen Oel getränkt und getrocknet wurden, als Zusatz bei den Retortenchargen verwenden lassen. Thierisches Oel, der trocknen Destillation unterworfen, entwickelt ein hell leuchtendes Gas u. hinterlässt eine asphaltartige Masse, welche zu Firnissen auf Eisen und Holz vorzüglich geeignet ist. So wäre der wahrhaft ausgezeichneten Sebor'schen

Spodiumfabrication abermals eine vortheilhafte Seite abgewonnen und es ist wohl die Zeit nicht ferne, wo jede grössere Zuckerfabrik und Raffinerie, die eine unverfälschte billige Knochenkohle haben will, dieselbe in dem genannten Knochenofen selbst bereiten wird. (Zeitsch. d. V. f. Rübenz.-Ind. in Oesterr.-Ungarn; vom Vf. mitgetheilt.)

8. Technische Chemie.

Scheurer-Kästner, Ueber die Ursachen des *Verlustes bei der Sodafabrication* nach Le Blanc. (Ann. Chim. Phys. [4] **27.** 506; C.-Bl. 1873. 88.)

J. Henrivaux, Ueber die *Entglasung des Glases*. Vf. findet, dass die von Wiesner (C.-Bl. 1872. 456) über denselben Gegenstand gemachten Mittheilungen „im Widerspruche stehen mit Allem, was bis jetzt über die Entglasung des Glases gesagt, geschrieben und bewiesen worden ist", und er ersucht deshalb Wiesner, eine neue Analyse dieses Glases vorzunehmen und auch ein Stück desselben nach Paris zu schicken, damit er selbst „das merkwürdige Glas" ebenfalls untersuchen könne." (Bull. Soc. Chim. Par. **19.** 6.)

H. E. Benrath, Ueber eine zur *Herstellung von Mousselin-Glas* geeignete Emaille. Zur Herstellung des undurchsichtigen Grundes der in mattem Weiss ornamentirten Fensterscheiben des sogen. Mousselinglases sind mancherlei Vorschriften vorhanden, die sich im Wesentlichen in zwei Gruppen scheiden lassen. Die eine derselben bilden diejenigen Scheiben, welche ihr Matt einer aufgeschmolzenen oder richtiger aufgefritteten dünnen Schicht von pulverförmigem Bleikrystalle verdanken, die andere Gruppe begreift mit einer dünnen Emailleschicht überzogene Gläser. Wenn auch meist und unterstützt durch die Empfehlung so gewichtiger Stimmen, wie jene Bontemps, das erstere Verfahren gewählt wird, so sprechen hierbei hervortretende Uebelstände entschieden gegen die Zulässigkeit dieser Methode; dem erzeugten Matt fehlt die Weichheit des Tones, die der Feinschliff, dessen Imitation es doch sein will, besitzt; es ist zu grobkörnig, zu rauh und scharf, und bedingt diese Eigenschaft dann noch, dass auf derartig ornamentirten Flächen Staub und Schmutz leicht und fest haften und sich nur schwer und unvollständig entfernen lassen. Es scheint somit geboten, dieses Verfahren aufzugeben und sich nach geeigneten Schmelzglasüberzügen, welche weichen Ton mit glatter Oberfläche zu vereinigen gestatten, umzusehen. Vf. hat in Charleroi (Belgien) Proben von Mousselin-Glas aus der Fabrik von E. Pivont erhalten, die als recht gelungen, namentlich auch in Beziehung auf den Ton des Matts und seine Gleichmässigkeit, bezeichnet zu werden verdienten, sich in den Fenstern sehr gut hielten, nicht leicht schmutzten und sich in Folge der glatten Oberfläche ohne die geringste Schwierigkeit reinigen liessen. In der dünnen Emailleschicht erkannte das unbewaffnete Auge keine unverschmolzenen Körnchen. Verdünnte Säuren wirkten kaum merklich auf den trüben Ueberzug ein, und blieb letzterer, selbst dreimal 24 Stunden der Einwirkung ziemlich conc. Salpetersäure ausgesetzt, ungeachtet durch letztere Bleioxyd gelöst worden war, dem äusseren Anscheine nach so gut wie unverändert. Mit wässriger Flusssäure liess sich das Matt leicht entfernen, wobei indess das Muster auf dem blanken Glase erkennbar blieb, ein Beweis dafür, dass die Emailleschicht nicht nur gut aufgeschmolzen war, sondern sich innig mit der Oberfläche des sie tragenden zarten Fensterglases vereinigt hatte, dessen Zusammensetzung folgende war: 73,3 Kieselsäure, 0,9 Thonerde und Eisenoxyd, 13,2 Kalk und 12,6 Natron. Mit Schwefelammonium betupft, nahm die Probe bald einen leichten, namentlich auf weissem Hintergrunde deutlich erkennbaren Stich ins Graue an. Das zur Herstellung des Matt benutzte Emaillepulver, welches von Pivont damals aus zweiter Hand bezogen wurde und angeblich theuer war, ist sehr fein und gleichmässig gemahlen, wahrscheinlich ausserdem geschlämmt, weiss mit einem Stiche ins Graubraune, lässt unter dem Mikroskope keine verschiedenartigen Gemengtheile erkennen und giebt an Wasser keine löslichen Bestandtheile ab. Von verdünnten Säuren wird es unter Lösung von Bleioxyd und borsaurem Salze stark angegriffen, doch lässt die Einwirkung nach der ersten Behandlung bald fast völlig nach. Aus der Analyse dieser Emaille berechnet Vf. in runden Zahlen folgende Zusammensetzung: 100 Thle. Sand, 110 Mennige, 110 Krystallbrocken, 35 Borax (entwässert) und 25 Zinnasche. Dass ein- oder zweimaliges Abschrecken und Wiederumschmelzen rathsam, versteht sich bei derartigen Gemengen von selbst, ebenso dass auf die Herstellung eines möglichst feinen gleichmässigen Pulvers die grösstmögliche Sorgfalt zu verwenden ist. (Pol. J. **207.** 402.)

Wilh. Fischbach, *Metallgewinnung in der Türkei*. (Oesterr. Ztschr. **21.** 117.)

V. de Lespinats, Ueber das *Puddeln mit Hohofengasen*. (Berg- u. Hüttenm.-Zeitg. **32.** 130.)

G. Clerc, *Theorie und Praxis der mechanischen Erzaufbereitung*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 112.)

E. R., Studien über die *gegenwärtige Stahlmanipulation*. (Berg- und Hüttenm.-Zeitg. **32.** 120. 139.)

Ad. Ott, Ueber *Flavin*. (Chem. N. **27.** 98.)

F. Heuze, Einige Notizen über die *Darstellung der Gelatine*. (Pol. J. **207.** 506.)

Sebor's Methode der *Zuckergewinnung aus Melasse.* 2 Gutachten von O. Peller und N. Westermaier. (Pol. J. **207.** 410.)

C. A. Behrens, Ueber *Steinkohlentheer u. Steinkohlentheerpech.* (Pol. C.-Bl. **27.** 322.)

Marx, Ueber *Ligroinbeleuchtung* und besonders über die Ligroinlampen von Lilienfein und Lütscher. (Pol. C.-Bl. **27.** 104.)

Ueber die Isomeren der Milchsäure,

von

Joh. Wislicenus.

Ueber die folgenden Untersuchungen ist zum Theil schon in früheren Jahren durch einzelne Notizen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft berichtet worden. Vf. giebt jetzt eine zusammenfassende Darstellung der Hauptresultate.

Die Umwandlungsproducte der Glycerinjodpropionsäure durch feuchtes Silberoxyd. Hydrakrylsäure und ihre Begleiter. Beilstein, der Entdecker der β- oder Glycerinjodpropionsäure (C.-Bl. 1862. 416) gab später an, dass durch Behandlung derselben mit frisch gefälltem Silberoxyde eine Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ entstehe, welche er Hydrakrylsäure nannte (C.-Bl. 1862. 823). Nachdem über diesen Gegenstand andere Arbeiten von Moldenhauer, Wichelhaus und von v. Richter erschienen waren, sprach sich Vf. dahin aus, dass diese Hydrakrylsäure nicht existire, sondern die β-Jodpropionsäure in eine Milchsäure umgwandelt werde, deren Identität mit der Fleischmilchsäure noch zu prüfen sei. In der That hat sich nun auch gezeigt, dass diese Ansicht richtig war*. Das Hauptproduct bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyde ist ein Isomeres der Milchsäure und zwar eine selbstständige Modification, welche bei der trocknen Destillation in Wasser und Akrylsäure zerfällt. Den Namen Hydrakrylsäure behält Vf. indess für diese Milchsäuremodification bei.

1. *Hydrakrylsäure*, $C_3H_6O_3$ (*Glycerinaldehydsäure* nach Socoloff, Ann. Chem. Pharm. **150.** 167; *Aethylenmilchsäure* nach Wichelhaus und Heintz.) Nach Beilstein's Angaben aus Glycerinsäure dargestellte u. durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen gereinigte β-Jodpropionsäure wurde in warmer Lösung durch einen geringen Ueberschuss frisch gefällten und bis zur vollkommenen Neutralität ausgewaschenen Silberoxydes zersetzt. Um die Säure Beilstein's, $C_{12}H_{22}O_{11}$, wenn sie überhaupt vorhanden war, nicht durch längeres Kochen mit überschüssigem Silberoxyde in Milchsäure zu verwandeln (Moldenhauer), wurde nicht allein ein beträchtlicher Ueberschuss desselben, sondern auch längeres Sieden umgangen. Letzteres ist für die vollständige Entjodung um so weniger erforderlich, als sie schon unterhalb 100° leicht und schnell erfolgt. Die von dem abgeschiedenen Jodsilber durch Filtration getrennte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entsilbert, das Filtrat in flacher Schale auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Gasüberschuss entfernt war, hierauf mit Soda genau neutralisirt und endlich eine geringe zurückbehaltene Quantität der ursprünglichen Säurelösung hinzugefügt, so dass blaues Lackmuspapier von der Flüssigkeit schwach geröthet wurde. Es war auf diese Weise jedenfalls dafür gesorgt, dass die etwa vorhandene dreibasische Säure Beilstein's nicht nach der möglichen Gleichung: $C_{12}H_{19}Na_3O_{11} + NaOH = 4\,C_3H_5NaO_3$ in Milchsäure übergehen konnte. Wenn etwa die Umsetzung derselben durch Wasser allein hätte bewerkstelligt werden können: $C_{12}H_{19}Na_3O_{11} + H_2O = 3\,C_3H_5NaO_3 + C_3H_6O_3$, so hätte sie sich durch den Eintritt stark saurer Reaction manifestiren müssen. Beim Eindampfen der fast neutralen Natriumsalzlösung trat nun eine solche Aenderung der Reaction nicht ein. Die bis zum Syrup eingeengte Flüssigkeit färbte blaues Lackmuspapier schwach violet. Ein Entweichen reichlicher Quantitäten von freier Säure mit den Wasserdämpfen konnte absolut nicht beobachtet werden. Um über diesen Punkt vollständige Sicherheit zu haben, concentrirte Vf. einmal einen Theil der Flüssigkeit durch Destillation aus

---

*Die am Schlusse der Abhandlung gegebenen theoretischen Betrachtungen des Vf's. lassen allerdings die Möglichkeit der Entstehung einer solchen Säure nicht ausschliessen, doch ist er derselben bei seinen Untersuchungen niemals begegnet.

einer Retorte. Das in der Vorlage condensirte Wasser zeigte nur spurweise saure Reaction, ebenso der Rückstand. Der letztere wurde in allen Fällen auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und zunächst mit Alkohol von 95 p. c. siedend extrahirt. Es löst sich bei Weitem die Hauptmenge der trocknen, schwach gelblich gefärbten Natriumsalze darin auf u. krystallisirt beim Erkalten wieder heraus, während ein Rückstand hinterbleibt, welcher neben zwei in starkem Alkohol schwer löslichen Salzen ein darin absolut unlösliches enthält. Um die beiden ersteren möglichst zurück zu erhalten, wendete Vf. in der Folge zur Extraction des am leichtesten löslichen Natriumsalzes eine dazu unzureichende Quantität Weingeist an, liess das Gelöste durch Erkalten möglichst auskrystallisiren und benutzte die filtrirten Mutterlaugen jedesmal wieder zu neuer Extraction, bis beim Erkalten keine wesentliche Abscheidung mehr erfolgte. (Die Ergebnisse der Untersuchung des schwer löslichen und unlöslichen Theiles werden den Gegenstand eines späteren Abschnittes bilden; siehe unter 2.) — Das beim Erkalten der siedend filtrirten alkoholischen Auszüge abgeschiedene Salz wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel vollkommen rein und farblos erhalten. Es ist dasselbe

Hydrakrylsaures Natrium, $C_3H_5NaO_3$, in platten Prismen mit zuspitzenden Flächen krystallisirend, an feuchter Luft zerfliessend, in absolutem Alkohol selbst beim Sieden schwer löslich, in 95-procent. etwas leichter löslich und daraus beim Erkalten wasserfrei krystallisirend; in verdünntem Alkohol bedeutend löslich. Das Salz verliert bei 100—110° nicht mehr an Gewicht und schmilzt ohne Gewichtsverlust constant zwischen 142 und 143° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Zwischen 180—200° giebt es langsam 1 Mol. Wasser ab. Rascher geschieht dies bei 250°. Der Rückstand hat daher die Zusammensetzung des akrylsauren Natriums, $C_3H_3NaO_2$, doch nimmt er, mit Wasser in Berührung gebracht, unter Erwärmen und Gewichtszunahme wieder Wasser auf, was das akrylsaure Natrium nicht thut. Sonach war dieser Rückstand von dem eigentlichen Akrylate durchaus verschieden. Dies hatte den Vf. früher veranlasst, das aus dem hydrakrylsauren Natrium erhaltene Salz als das Salz einer Parakrylsäure (Ber. Chem. Ges. 3. 243) zu bezeichnen, bis er bei näherer Untersuchung fand, dass es ein Gemisch von gewöhnlichem Akrylat mit isomerem, Wasser bindendem Salze ist (Ber. Chem. Ges. 3. 809.)

Hydrakrylsaures Zink, $C_6H_{10}ZnO_6 + 4H_2O$, krystallisirt aus der syrupdicken Lösung beim Erkalten in grossen Krystallen mit Glas- bis Diamantglanz, welche dem anorthischen Systeme angehören (von F. Schalch gemessen); ist an gewöhnlicher Luft beständig, verwittert unter dem Exsiccator langsam, schmilzt bei 60° in seinem Krystallwasser und erstarrt in der Kälte allmälig wieder krystallinsch, schnell bei Berührung mit einem Krystalle. Letztere Eigenschaft geht vollkommen verloren, wenn in offenen Gefässen die Schmelztemperatur längere Zeit innegehalten wird. Es entweicht dann Wasser und fehlt daher der betreffende Antheil bei der Krystallisation. Die Analyse ergab Zahlen für die obige Formel. (Dieses Zinksalz ist später auch von Heintz (Ann. Chem. Pharm. 157. 312) mit gleichem Erfolge analysirt worden. Es löst sich in 119 Thln. Wasser von 15,5°C., schmilzt wie das Natriumsalz bei höherer Temperatur und zwar bei 160°. Bei noch stärkerem Erhitzen geht unter Aufschäumen Wasser und etwas freie Säure fort, während die flüssige Masse wieder erstarrt. Der Wasserverlust ist um Weniges grösser als der für 2 Mol. berechnete Werth. Auch dieser Rückstand nimmt beim Befeuchten mit Wasser unter Erwärmung wieder Wasser auf, was das eigentliche Zinkakrylat, dem er in der Zusammensetzung nahe kommt, nicht thut.

Hydrakrylsaures Calcium, $C_6H_{10}CaO_6 + 2H_2O$, wurde von Socoloff als glycerinaldehyds Calcium beschrieben, dessen Identität mit seinem Salze Vf. darthut. Es erleidet schon beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zum dünnen Syrup Wasserverlust, weshalb es daraus nicht krystallisirt, sondern erst, nachdem man den Syrup wieder mit der nöthigen Menge Wasser vermischt hat. Beim Erhitzen auf 110°, noch mehr bei höherer Temperatur, giebt es Wasser ab und zwar schliesslich genau 2 Mol. unter Hinterlassung eines amorphen Rückstandes von der Zusammensetzung des akrylsauren Calciums, welches sich wie die vorigen unter Erwärmung mit Wasser wieder verbindet.

Hydrakrylsaures Zinkcalcium, $C_{12}H_{20}ZnCaO_{12}$, schwer löslich, wird erhalten durch Vermischen der conc. Lösungen des Zink- und Calciumsalzes, was bereits Heintz (Ann. Chem. Pharm. 157. 291) gezeigt hat.

Hydrakrylsaures Silber, $C_3H_5AgO_3$, zarte Prismen und Nadeln, in kaltem Wasser leicht löslich, wahrscheinlich dasselbe Salz, welches Moldenhauer (Ann. Chem. Pharm. 131. 328) aus Beilstein's Hydrakrylsäure durch längeres Kochen mit Silberoxyd und durch Behandlung mit Natriumamalgam erhalten zu haben meinte.

Die *freie Hydrakrylsäure*, aus dem Natriumsalze durch Schwefelsäure abgeschieden und durch Ausschütteln mit Aether nach der Verdunstung desselben gewonnen, ist ein stark saurer Syrup, der Milchsäure durchaus ähnlich. Sie wird mit denselben Eigenschaften aus dem Zinksalze gewonnen u. unterscheidet sich von den übrigen Milchsäuren wesentlich dadurch, dass sie auch beim vorsichtigsten Erhitzen keine Spur Lactid liefert, sondern bei höherer Temperatur fast ohne Rückstand in Wasser und mit überdestillirende Akrylsäure zerfällt: $C_3H_6O_3 = H_2O + C_3H_4O_2$.

Noch leichter findet diese Zersetzung statt, wenn man sie mit einem Gemische von gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Wasser zum Sieden erhitzt.

Die Identität der durch trockne Destillation von Hydrakrylsäure erhaltenen Akrylsäure mit der aus Akroleïn erhaltenen wurde direct festgestellt. Dies geschah sowohl durch Vergleichung der Salze als auch durch den Nachweis, dass die erstere beim Erhitzen mit starker destillirter Jodwasserstoffsäure in β-Jodpropionsäure zurückverwandelt wird, gerade so wie die gewöhnliche Akrylsäure (vgl. C.-Bl. 1873. 245.)

Um die Natur der Hydrakrylsäure genauer festzustellen, wurde sie mit den verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt. Wäre sie, wie Socoloff meint, eine Glycerinaldehydsäure, so müsste sie durch Silberoxyd in Glycerinsäure übergeführt werden können; wäre sie Aethylenmilchsäure (Heintz), so sollte sie bei Einwirkung von Chromsäure, Salpetersäure u. schmelzendem Kali Malonsäure geben. Die Versuche haben nun gezeigt, dass keine dieser Säuren auftritt. Mit Chromsäure u. Salpetersäure erhielt man nur Kohlensäure und Oxalsäure; mit Silberoxyd, je nach der angewandten Menge desselben, verschiedene Resultate: Bei 1 Mol. Silberoxyd auf 3 Mol. Säure entstand das Silbersalz einer Säure, welche wahrscheinlich *Carbacetoxylsäure* war, wobei eine grössere Menge Hydrakrylsäure unverändert blieb; mit mehr als 2 Mol. Silberoxyd auf 1 Mol. Säure entstand viel Oxalsäure u. Glykolsäure; mit 5 Mol. Silberoxyd wurde wiederum Oxalsäure u. Glykolsäure erhalten, niemals aber Glycerinsäure. In allen Fällen entwickelte sich Kohlensäure. Die Producte der Oxydation durch schmelzendes Kali endlich sind vorwiegend Essigsäure u. Ameisensäure mit etwas Oxalsäure und wahrscheinlich auch Glykolsäure. — Nach diesen Resultaten ist also die Hydrakrylsäure weder eine Glycerinaldehydsäure noch Aethylenmilchsäure. — Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt geht die Hydrakrylsäure leicht in die Beilstein'sche β-Jodpropionsäure über nach $C_3H_6O_3 + HJ = C_3H_5JO_2 + H_2O$. Auch die Akrylsäure selbst giebt mit Jodwasserstoffsäure behandelt β-Jodpropionsäure, C.-Bl. 1873. 245.) Schliesslich bemerkt Vf. noch, dass die Hydrakrylsäure mit Lieben's Jodoformreaction absolut kein Resultat giebt.

2. *Die übrigen bei der Einwirkung von Silberoxyd auf β-Jodpropionsäure entstehenden Säuren.* Aus dem Natriumsalzgemische der beim Kochen von Jodpropionsäure mit Silberoxyd entstehenden Säuren hinterblieb nach der Extraction desselben mit siedendem 95procent. Alkohole ein Rückstand (s. o.), welcher selbst noch ein Gemenge mehrerer Salze ist. Vf. hat daraus das Natriumsalz der von ihm schon früher als *Paradipimalsäure* bezeichneten Säure abgeschieden. Dasselbe ist ausserordentlich hygroskopisch und zerfliesst an der Luft in kurzer Zeit. Die Lösung wird schon durch wenig Alkohol getrübt, durch die Salze des Magnesiums, Calciums, Bariums und aller schweren Metalle selbst in verdünnter Lösung gefällt. In absolutem Alkohole getrocknet zeigt es bei der Analyse die Zusammensetzung des hydrakrylsauren Natriums. Seine Formel ist indessen zu verdoppeln, da bei 100° ein Molekül Krystallwasser fortgeht, also $C_6H_8Na_2O_5 + H_2O$, bei 100° getrocknet $C_6H_8Na_2O_5$. Bei 200° verliert es noch ein Molekül Wasser und geht in ein Salz von der Formel $C_6H_6Na_2O_4$ über, welches Vf. früher als *Natriumparakrylat* bezeichnet hat, da dasselbe unter starker Erwärmung Wasser bindet und wieder zu $C_6H_8Na_2O_5 + H_2O$ wird. — Ausser der Paradipimalsäure fand man noch *gewöhnliche Akrylsäure* (welche von v. Schneider u. Erlenmeyer auch bei der Behandlung von β-Jodpropionsäure mit Kaliumakrylat [Ber. Chem. Ges. 3. 341] und später von Heintz beim Kochen derselben mit Kalkmilch erhalten wurde) und die vom Vf. schon früher als *Dihydrakrylsäure* bezeichnete Säure, $C_6H_8Na_2O_5$, welche nicht, wie Vf. Anfangs glaubte, ein Gemenge von Akrylsäure und Hydrakrylsäure, sondern eine selbstständige Verbindung ist. Heintz hat nun über ein Calciumsalz von der Formel $C_6H_8CaO_5$ berichtet, welches er als ein wirkliches Doppelsalz von Hydrakrylsäure und Akrylsäure, durch das zweite zweiwerthige Calcium gebunden, $Ca\langle^{C_3H_5O_3}_{C_3H_3O_2}$ erkannte, da bei seiner Zersetzung durch Oxalsäure beide Säuren leicht von einander getrennt werden konnten. Nach dem jetzigen Stande unserer

Ansichten über die Natur des Natriums könnte ein festes Molekül der Formel kaum gedacht werden. Vf. hat wegen Mangel an Material seine Säure nicht mehr darauf hin prüfen können; doch ist es sehr unwahrscheinlich, dass dasselbe dem Heintz'schen Calciumsalze entspricht. Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind hiernach, dass durch die Zersetzung von β-Jodpropionsäure in wässriger Lösung mit Silberoxyd 4 Säuren entstehen:

$$C_3H_5JO_2 + AgOH = AgJ + C_3H_6O_3 \text{ Hydrakrylsäure,}$$
$$C_3H_5JO_2 + AgOH = AgJ + H_2O + C_3H_4O_2 \text{ Akrylsäure,}$$
$$2\,C_3H_5JO_2 + 2\,AgOH = (AgJ)_2 + H_2O + C_6H_{10}O_5 \text{ Dihydrakrylsäure}$$
und
$$2\,C_3H_5JO_2 + 2\,AgOH = (AgJ)_2 + H_2O + C_6H_{10}O_5 \text{ die vorige isomere Paradipimalsäure.}$$

Hieran knüpft Vf. eingehende theoretische Schlussfolgerungen über die Natur der Hydrakrylsäure etc., auf welche wir verweisen. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 3.)

Kleine Mittheilungen.

Das Cannelle, ein brauner Anilinfarbstoff. Bei der Darstellung holzbrauner Töne ist es häufig angenehm, statt der Holzfarben einen Anilinfarbstoff anwenden zu können, der mit geringer Mühe und ohne zu grosse Kosten alle Nuancen des Braun ergiebt. Ein solcher ist das seit langer Zeit von der bekannten Anilinfarbenfabrik von Rudolph Knosp in Stuttgart hergestellte *Cannellebraun*. Für sich giebt dasselbe auf Seide, Wolle und Baumwolle ein schönes und lebhaftes Holzbraun, welches man mit blauen, rothen und gelben Farbstoffen ganz beliebig nuanciren kann. Das Färben mit dieser Farbe geschieht für Seide und Wolle ganz ohne Beize. Man löst den Farbstoff in heissem Wasser auf, lässt die Lösung erkalten und filtrirt durch Flanell. Das Färben der Seide geschieht in lauwarmer, mit dieser Lösung versetzter Flotte, welche man passend durch Zusatz von Weinsteinsäure ein wenig sauer macht. Durch Zusatz einer Lösung von Patent- oder Methylviolet oder von Indigcarmin kann man die Farbe dunkler machen und nuanciren. Das Färben der Wolle geschieht in kochender Flotte mit dem Farbstoffe unter Zusatz von 1/2 Pfd. Glaubersalz und 1/8 Pfd. Schwefelsäure auf 10 Pfd. Wolle. Auch hier kann man Patentviolet oder besser den wohlfeileren Indigcarmin zum Dunkelmachen und Nuanciren anwenden. Die Baumwolle muss, wie für alle Anilinfarben, gebeizt werden, am besten mit Gerbsäure. Man schmackirt also die baumwollene Waare mit 3 Pfd. Schmack auf 10 Pfd. oder beizt sie in einer Auflösung von 1/4 Pfd. gutem Tannin. Nach dem Beizen wird wie gewöhnlich abgewunden und die Baumwolle auf ein kaltes Bad von reinem Cannelle gestellt. Das Cannelle wird aus einem bei der Fabrication des Fuchsins sich ergebenden Producte dargestellt und ist im Wesentlichen das zweifach saure Salz des *Chrysotoluidins*. Diese Basis entsteht in ähnlicher Weise aus dem Toluidin durch Entziehung von Wasserstoff, wie die Basis des Fuchsins aus dem Gemische von Anilin und Toluidin. Die Zusammensetzung des Chrysotoluidins entspricht der Formel $C_{42}H_{21}N_3$. Sie entsteht aus dem Toluidin nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{3\left.\begin{array}{r}C_{14}H_7\\H\\H\end{array}\right\}N}_{\text{3 At. Toluidin.}} - 6H = \underbrace{\left.\begin{array}{r}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\\C_{14}H_7\end{array}\right\}N_3}_{\text{Chrysotoluidin.}}$$

Der Farbstoff ist also seiner Constitution nach dem Fuchsin ganz ähnlich. Die freie Basis ist in Wasser unlöslich und kann daher aus den wässrigen Lösungen der Salze durch ein Alkali als ein hellgelber Niederschlag gefällt werden. In Alkohol ist das Chrysotoluidin dagegen leicht löslich und es kann in dieser Lösung ohne Weiteres zum Färben verwendet werden, während bekanntlich Rosanilin und seine Derivate nur als neutrale Salze gefärbt erscheinen. Die neutralen Salze des Chrysotoluidins lösen sich selbst in kochendem Wasser nur schwer und zersetzen sich dabei in unlösliche basische und lösliche saure Salze. Leicht löslich sind dagegen die sauren Salze. Die Lösungen derselben geben blassgelbe Färbungen mit bräunlichem Stiche, während das freie Chrysotoluidin rein gelbe Töne giebt. Die gleiche Farbe erhält man beim Färben mit den sauren Salzen, wenn man der Flotte etwas Alkali zugiebt. Das Cannelle wird zur Zeit nur von R. Knosp in Stuttgart fabricirt und kostet per Pfd. 2 1/2 Thlr. (Reimann's Färberztg.; Pol. C.-Bl. **27**. 535.)

Ueber das Vorkommen von Salmiak in der Hydraulik der Gasanstalten, von Rob. Gasch. In der Gasanstalt zu Dresden wurde beim Reinigen der Vorlagen schon seit längerer Zeit in dem eingedickten Theere ein weisses Salz in reichlicher Menge bemerkt. Eine Untersuchung desselben ergab, dass es Salmiak, und zwar ohne kohlensaures Ammoniak, war. Das Vorhandensein von Chlor war befremdend, weil der Ursprung desselben räthselhaft war. Vermuthete man die Quelle desselben in den Kohlen, was am nächsten lag, so blieb es immerhin befremdend, dass bei den Kohlenuntersuchungen noch nie Chlorverbindungen gefunden worden waren. Es werden in der Dresdener Anstalt vergast etwa 5 Thle. Burgker, 7 Thle. Zwickauer und 1 Thl. Falkenauer Kohle. Um nun zu constatiren, ob u. welche Sorte vielleicht doch die Ursache der Salmiakbildung sei, destillirte Vf. kleine Proben dieser drei Kohlensorten in Glasretorten u. untersuchte das dabei erhaltene Ammoniakwasser auf Chlor. Es stellte sich heraus, dass das Chlor von den Zwickauer Kohlen stammte. Die Erkennung des Salzes als Salmiak geschah gegen Ende Juli 1872 und die Auffindung seines Ursprungs Ende August, nachdem bereits etwa 3 Ctr. des Salmiaks dargestellt waren. Anfangs October sah Vf. diese Beobachtungen durch G. Th. Gerlach (C.-Bl. 1872. 777) bestätigt. Vf. hat nicht die Absicht, die Priorität dieser Wahrnehmung für sich zu beanspruchen. Er will nur mittheilen, dass er unabhängig von Gerlach auf ganz anderem Wege zu demselben Resultate gelangt ist, wie dieser, dass nämlich die Zwickauer Kohlen Chlorverbindungen enthalten. Er hat zugleich besonders die Absicht, diejenigen Fachgenossen, welche Zwickauer Kohlen vergasen, darauf aufmerksam zu machen, dass das Auftreten des Salmiaks so reichlich und dessen Gewinnung so einfach ist, dass es sich lohnt, denselben aufzusammeln, umsomehr, da man ihn zum Eisenkitt selbst gebraucht. Wenn die Hydraulik nicht mit Wasserzufluss eingerichtet ist, so ist das aus derselben abfliessende Wasser stark salmiakhaltig. In der Dresdener Gasanstalt erreicht das Wasser der Hydraulik gewöhnlich ein spec. Gewicht von 1,07, was 10° B. entspricht. Oft ist es aber auch so vollständig gesättigt, dass sich beim Kaltwerden des Wassers vollständig weisser Salmiak in Menge ausscheidet. Fängt man also diese Lösung am selbstthätigen Abfluss der Hydraulik auf, trennt sie vom Theer und dampft sie in einem grösseren Steinzeug- oder Bleigefäss ein, so hat man sofort Salmiak. Will man den Salmiak aus dem verdickten Theere der Hydraulik gewinnen, so braucht man den Theer nur in annähernd bis zum Kochen erwärmtes Wasser zu werfen, und so lange umzurühren, bis er zergangen ist. Die Lösung schöpft man ab u. dampft sie in einem anderen Gefässe ein. Der Theer wird herausgezogen und durch eine neue Portion ersetzt. In der Dresdener Gasanstalt ist der Theer der Hydrauliken wegen des Gehaltes an Salz krümlig, bröcklig und enthält $^1/_4$ bis $^1/_3$ seines Gewichtes an Salmiak. Sind die Oefen indessen weniger heiss, so ist er dünnflüssiger und enthält dann nur ca. $^1/_4$ Salmiak, weil dieser in mehr Wasser leichter aus der Hydraulik gelangen kann. Wird die Lösung nicht von selbst theerfrei, so richtet man sich ein Filtrirfass mit Doppelboden und Sägespänen vor, durch welches man die Lösung giessen und unten abziehen kann. Das Auftreten von Chlor im Gaswasser giebt noch zu nachstehenden Betrachtungen Anlass. Bei Abwesenheit von Chlor bildet sich kohlensaures Ammoniak, welches, in dem Ammoniakwasser gelöst, in die Theergrube gelangt, also das Gas von einer bedeutenden Menge Kohlensäure befreit. Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Chlor kann sich aber kein kohlens. Ammoniak bilden, sondern nur Chlorammonium; es bleibt demnach die dem Chlor entsprechende Quantität Kohlensäure im Gase. (Pol. C.-Bl. **27.** 530.)

Caffeïn in den Kaffeebohnen und in den daraus bereiteten Präparaten, von Aubert und Haase. Die zur Untersuchung benutzte Methode beruht auf der grossen Löslichkeit des Caffeïns in Chloroform, namentlich in heissem Chloroform, und auf der Löslichkeit der meisten übrigen Bestandtheile des Kaffees in diesem Lösungsmittel. Die Vff. geben den Rückstand des bei 100° zur Syrupdicke eingedampften Kaffeeauszuges in ein Becherglas, übergiessen denselben mit etwa dem gleichen Volumen Chloroform und lassen die Mischung Tage lang bedeckt auf einem Wasserbade von nicht ganz 60° stehen und hin und wieder vorsichtig umrühren, dann giessen sie das Chloroform ab und verdunsten. Diese Extraction mit Chloroform wird so lange wiederholt, bis nur geringe Spuren oder kein Caffeïn mehr an das Chloroform abgegeben werden. Der aus Kaffeefiltrat oder Kaffedecoct auf diese Weise neben dem Caffeïn erhaltenen braunen Masse entzieht kalter Aether einen sehr angenehm riechenden braunen Stoff und ein Fett, dagegen nur wenig Caffeïn. Aubert erhielt nach seiner Methode mehr Caffeïn als frühere Untersucher, nämlich über $^3/_4$ p. c., während er nach der Methode von Gabot nur $^1/_2$ p. c. erhielt und zwar aus einer gelben Javasorte (mit Chloroform 0,709—0,849, nach Gabot 0,474). Witte in Rostock gewann aus 50 Pfd. $166^2/_3$ Grm. reines Caffeïn = 0,666 p. c.

In Hinsicht auf die Frage, wie viel Caffeïn beim Rösten verloren geht und wie viel bei der Bereitung eines Aufgusses oder Decoctes in dieses übergehe, stellt Aubert die folgenden Sätze auf: 1. Fast alles in den gemahlenen Kaffeebohnen enthaltene Caffeïn geht in das Filtrat über und im Grunde bleibt kaum $^1/_5$ zurück. 2. Bei übermässig starkem Rösten geht doch nur wenig Caffeïn verloren. In 100 Grm. sehr stark gerösteter Bohnen betrug der Caffeïngehalt 0,927, in schwach gebrannten dagegen 0,987 Grm. Aus stark gebrannten Bohnen wird das Caffeïn leichter ausgezogen als aus schwach gebrannten. Nimmt man ein gleiches Gewicht stark oder schwach gerösteter Bohnen (ohne auch den durch starkes Brennen bedingten grösseren Gewichtsverlust zu berechnen), so ist das Filtrat aus ersterem sogar ein wenig reicher (0,862 gegen 0,823). Hiermit widerlegt sich

die Behauptung von Liebig, dass in stark gerösteten Bohnen kein Caffeïn vorhanden sei, vollständig. 3. Die übrigen extrahirbaren Bestandtheile der gerösteten Kaffeebohnen verhalten sich bei schwach und stark geröstetem Kaffee nicht anders. Es wird bei beiden die grösste Menge extrahirbarer Substanz beim Filtriren ausgezogen und im Grunde bleibt nur der vierte, manchmal nicht einmal der sechste Theil. Die Gesammtmenge der extrahirbaren Substanz ist in stark gerösteten Kaffeebohnen fast genau so gross wie in schwach gerösteten Bohnen (17,71 p. c. gegen 17,61 p. c.). Aus stark gerösteten Bohnen wird mittels Filtrirens mehr Extract gewonnen (15,91 p. c. gegen 13,94 p. c.). — Nach Aubert's Berechnungen würde man in einer Tasse Kaffeefiltrat aus 1 Lth. (16,66 Grm.) ungefähr 0,1—0,12 Grm. Caffeïn zu sich nehmen. In einer Tasse Theeinfusum aus 5—6 Grm. Theeblättern ist nach Aubert's Untersuchungen dieselbe Menge vorhanden. Derselbe erhielt nämlich aus dem Aufgusse von Peccotheeblättern (nach holländischer Manier gefertigt) mittels Chloroforms 1,967 p. c. und 2,15 p. c., mittels Bleiessig 1,135 p. c. Die Abkochung des Theeblätterrückstandes nach dem Infundiren gab mit Chloroform 0,182 und 0,408 p. c., so dass also die Gesammtquantität 2,149 und 2,453 p. c. beträgt. Die Vff. glauben, dass die Wirkung des Kaffeefiltrates nicht aus der des Caffeïns erklärt werden kann, indem sich vielmehr im Kaffeefiltrate noch Stoffe von physiologischer Wirkung finden Nach den angestellten Versuchen starben Kaninchen in sehr kurzer Zeit unter grosser Unruhe, Zittern und Convulsionen nach voraufgegangener Steigerung von Puls- und Athemfrequenz in Folge von Injection von 10 C.-C. Kaffeefiltrat, welches 0,04 Grm. Caffeïn enthält, während 0,05 Grm. Caffeïn, in gleicher Weise applicirt, bei Kaninchen keine erheblichen Erscheinungen und niemals den Tod bewirken. Beim Menschen wirkt eine aus 50 Grm. gerösteter Bohnen bereitete Tasse Kaffee, entsprechend 0,425 Grm., intensiver als eine grössere Dosis Caffeïn und ruft Uebelkeit, Kopfschmerz, Schwindel, Zittern und Taubheit in den Extremitäten, fliegende Hitze hervor, welche Symptome erst in 4 Stunden völlig beseitigt werden. Kaffeeaufguss wirkt auf die Darmbewegung fördernd, Caffeïn nicht. Die mit Chloroform extrahirte, in Alkohol oder Wasser löslichen Rückstände des Kaffeefiltrates rufen, wenn sie bei Kaninchen in die Drosselader eingespritzt werden, Convulsionen, Herzstillstand und Athemnoth, aber keinen Tetanus, wie Caffeïn, hervor. Möglicher Weise sind an der Wirkung dieses caffeïnfreien Rückstandes und des Kaffees überhaupt, wie bei der Bouillon, die Kalisalze wesentlich betheiligt. Nach Payen, Liebig und Voit liefert der Kaffee über 3 p. c. Asche (was auch mit Aubert's Ermittelungen harmonirt), wovon nach Payen und Lehmann 50 p. c. Kali sind. Im Kaffeeaufgusse würden danach 1,5 p. c. Kali sein. (Ztschr. f. d. gesammte Physiol. **5.** 589; N. Jahrb. Pharm. **39. 27.**)

Prüfung der schwefelsauren Thonerde. Die schwefelsaure Thonerde enthält oft überschüssige Schwefelsäure, wodurch ihre Anwendbarkeit in der Färberei beschränkt wird. Von dem Dasein überschüssiger Säure kann man sich durch Einrühren des gepulverten Salzes in Alkohol leicht überzeugen. Das Salz ist in diesem unlöslich, freie Schwefelsäure dagegen geht in den Alkohol über. Man hat also nur zu filtriren und mit Lackmus die Reaction des Alkohols zu prüfen. Man kann auch durch Titriren die Menge der Schwefelsäure finden. Reine schwefelsaure Thonerde giebt in Lösung mit Blauholz-Abkochung eine dunkelviolette Färbung, während diese bei Anwesenheit von Säure braun wird. (Reimann's Färberztg.; Pol. C.-Bl. **27.** 468.)

Technische Notizen.

Verkupfern etc. von Eisen oder Stahl, nach O. Gaudoin. 1. *Ueberziehen auf trocknem Wege.* Wenn man Schmiedeeisen oder Gusseisen mit einem dicken Ueberzuge von Kupfer, Messing oder Bronze versehen will, der Ueberzug aber nicht, wie es für Druckwalzen, Zapfenlager etc. nöthig ist, sogleich ganz regelmässig auszufallen braucht, so schmilzt man in einem Tiegel von der geeigneten Grösse und Gestalt die Quantität Metall, aus welcher der Ueberzug gebildet werden soll, bedeckt die Oberfläche des geschmolzenen Metalles mit einer Schicht eines aus Kryolith und Phosphorsäure gebildeten Flusses und taucht dann den zu überziehenden Gegenstand in das Metallbad ein, nachdem er vorher bis zu der Temperatur desselben erhitzt worden ist. — 2. *Ueberziehen auf trocknem Wege mit oder ohne Hülfe eines elektrischen Stromes.* Dieses Verfahren eignet sich für Gegenstände, welche in ihrer Form vollendet sind und nur eines dünnen Kupferüberzuges bedürfen. Man schmilzt in einem Tiegel oder in einem Ofen von Kohle ein Gemisch von 1 Thl. trocknem Chlor- oder Fluorkupfer mit 5—6 Thln. Kryolith, welchem man eine gewisse Menge Chlorbarium zusetzen kann, um die Mischung leichter schmelzbar zu machen. Wenn dieselbe gut geschmolzen ist, taucht man den zu überziehenden, vorher abgebeizten Gegenstand hinein. Das Metall desselben verdrängt, durch chemische Affinität wirkend, Kupfer aus seiner Verbindung, und der Gegenstand überzieht sich, je nach der Dauer des Eintauchens, mit einer mehr oder weniger dicken, fest anhaftenden Schicht desselben. Die Anwendung eines elektrischen Stromes bietet den Vortheil dar, die Zusammensetzung des Bades constant zu erhalten und die Bildung des Ueberzuges zu erleichtern (?). — 3. *Ueberziehen auf nassem Wege.* Um Schmiedeeisen, Gusseisen oder Stahl auf nassem Wege zu

verkupfern, muss man mit einer sehr sauren Lösung operiren, die im Stande ist, die Oxyde des Eisens, welche trotz des Abbeizens an der Oberfläche der Gegenstände verblieben sind, während des Verkupferns aufzulösen, ohne das unterliegende Metall anzugreifen. Zur Bereitung des Bades sind viele organische Säuren geeignet. Die oxalsauren Kupfersalze, vereinigt mit einem sehr grossen Ueberschusse von zweifach oder vierfach oxalsaurem Natron, mit Ueberschuss an Säure, das Ganze in dem 10—15 fachen Gewichte Wasser aufgelöst, geben einen vortrefflichen Ueberzug. Wenn man eine dicke Verkupferung erzielen will, so muss man einen elektrischen Strom anwenden. (Pol. C.-Bl. 1873. 400.)

Nasse Verzinnung, Verkupferung, Versilberung für Messing, Kupfer, Neusilber, von PAUL. Die Weisssudverzinnung von Messing-, Kupfer- oder Neusilberwaaren gelingt bekanntlich am besten in einer Lösung von weissem Weinsteine unter Zusatz von granulirtem Zinn, worin die zu verzinnenden Gegenstände gekocht werden. Als Kochgefäss wendet man einen emaillirten gusseisernen Topf an. Hierbei löst sich das Zinn, zu dem man reines englisches Zinn zu verwenden hat, in der kochenden Weinsteinlösung und lagert sich dann auf der Oberfläche der zu verzinnenden Knöpfe, Nägel mit Messingköpfen, Löffel etc. ab. Die Verzinnung ist genügend stark, wenn man die Gegenstände 2 Stunden in der kochenden Flüssigkeit erhält und genügend granulirtes Zinn anwendet, auch öfters umrührt. Damit das Zinn oben aufliegt, thut man gut, die Gegenstände zuerst in den Topf zu thun und dann das Zinn darüber zu vertheilen. Wenig bekannt ist die Methode, das Eisen durch eine nasse Verzinnung zu überziehen, wie z. B. Schnallen, geschnittene Nägel, eiserne Hosenknöpfe etc. Eiserne Gegenstände müssen vor allen Dingen gebeizt und gereinigt werden; alsdann werden sie mit einer Kupferhaut überzogen und nun verzinnt. Für die Beize dient eine Mischung von 1 Theil Schwefelsäure oder 1 Theil Salpetersäure in 10 Thln. Wasser. Die Gegenstände werden darin untergetaucht und eine Kupfersalzlösung nach und nach zugetropft. Als Kupfersalze wendet man am besten Kupfervitriol oder essigsaures Kupfer an. Man giebt jedoch von der Lösung nicht mehr zu, als nöthig ist, um in einem Zeitraume von mehr als einer Stunde den Kupferüberzug langsam und in schwächster Ablagerung zu erzeugen. Die Gegenstände müssen dann gespült und schöner und stärker verkupfert werden, indem man dieselben mit einer Auflösung von Zinnsalz gleichmässig befeuchtet, den Ueberfluss dieser Flüssigkeit abtropft und nun mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak und gemahlener Kreide die Gegenstände durch Rütteln, Reiben oder Scheuern bearbeitet. Die Verkupferung lagert sich rasch und haftbar auf das Eisen ab. Das Zink wird in gleicher Weise verkupfert, jedoch hat man nicht nöthig, das Zink zuvor mit Zinnsalzlösung zu behandeln. Die nöthige Zinnsalzlösung bereitet man sich durch Auflösen von 1 Thl. Zinnsalz in 2 Thln. Wasser und Zusatz von 2 Thln. käuflicher Salzsäure. Die Kupferoxydammoniaklösung erhält man durch Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 16 Thln. Wasser und Zusatz von so viel Salmiakgeist, bis das im Anfange sich ausscheidende blassblaue basische Salz sich zu einer dunkelblauen klaren Flüssigkeit wieder aufgelöst hat.

Diese verkupferten Eisen- oder Zinkgegenstände können nun wie gewöhnlich weiss gesotten werden, oder noch besser in einer Lösung von 8 Thln. weissem Weinsteine und 1 Thl. Zinnsalz in Wasser. Hierbei werden die Gegenstände mit geraspelten Zinkfeilspänen dünn bestreut und dann die erwärmte Zinnlösung zugeschüttet. Die Zinnsalzlösung darf nicht zu stark sein und daher tropft man am besten die conc. Zinnsalz- und Weinsteinmischung nach und nach zu, so dass eine langsame Ablagerung des Zinnüberzuges stattfindet; dieser Ueberzug muss schön bläulich mattweiss ausfallen. Die Gegenstände lässt man dann noch eine Stunde in der Flüssigkeit, spült hierauf und trocknet. Kleine Gegenstände trocknet man in Sägemehl, das man dann absiebt. Messing-, Kupfer- oder Neusilberwaaren, die zuvor geschliffen oder frisch gebeizt sein müssen, ferner verkupferte Eisen- oder Zinkgegenstände versilbert man auf nassem Wege folgendermaassen: Man löst 14 Grm. Silber in 26 Grm. Salpetersäure, ferner löst man 120 Grm. Cyankalium in 1 Liter Wasser auf, vermischt beide Lösungen und setzt denselben 2 Loth (28 Grm.) gemahlene Kreide zu. Will man versilbern, so werden glatte Gegenstände damit angerieben, wobei man Schlämmkreide noch zusetzen kann. Ketten oder kleine Gegenstände, wie Knöpfe etc. giebt man in einen irdenen Topf, der innen nicht glasirt sein darf und bestreut diese mit Schlämmkreide, die man dann anfeuchtet. Nun rüttelt man die Gegenstände und dann giebt man Versilberungsflüssigkeit zu so viel als nöthig, indem man solche nach und nach zugiesst, bis die Versilberung gleichmässig und stark genug vertheilt erscheint. Messingwaaren, die versilbert werden sollen u. schön matte und glänzende Stellen zeigen sollen, muss man zuvor matt beizen. Eine vorzügliche Mattbeize erhält man, wenn man in 1 Ltr. Salpetersäure Zink nahezu bis zur Sättigung löst. Alsdann mischt man Schwefelsäure mit Salzsäure, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und giebt dieser Mischung $^1/_3$ Salpetersäure zu. Hierzu giesst man dann von der Lösung des Zinkes in Salpetersäure so viel zu, bis der gewünschte Grad einer schönen Mattbeize durch Ab- und Zuthun erzielt wird. Darin beizt man die Gegenstände u. taucht solche dann noch, nachdem man sie gespült hat, in eine Glanzbeize. Diese erhält man, wenn man reine Salpetersäure nimmt und den Gegenstand vor dem Eintauchen mit Schnupftabak bestreut. Nachdem der Gegenstand schnell untergetaucht und zurückgezogen wurde, muss rasch in vielem Wasser gespült werden, und thut man gut, dem letzten Wasser etwas Weinsteinlösung zuzusetzen. Dann muss mit Leinen oder Sägemehl getrocknet werden. Die Glanzstellen werden hernach mit dem Blutsteine polirt. Will man das Silber dunkelgrau färben und das sogen. Oxyd erzielen, so

wendet man dazu Schwefelammonium an. Man deckt die Stellen, welche nicht gefärbt werden sollen, mit flüssigem Wachs und bemalt die zu färbenden Stellen mit dem Pinsel. Eine mässige Erwärmung beschleunigt die Färbung. Auch andere Metalle werden mit dieser Flüssigkeit schön bronzefarbig gefärbt. Die Färbung wird am effectvollsten auf Gold und vergoldet man zu diesem Zwecke die versilberten Gegenstände durch Eintauchen in ein Goldbad. Zu diesem Zwecke löst man 12 Grm. Schwefelcyankalium und 3 Grm. Chlorgold in 1 Liter Wasser, welchem man so viel Salzsäure beimischt, dass es leicht gesäuert ist. Durch Eintauchen in dieses mässig erwärmte Bad wird eine Vergoldung sofort erzielt, welche genügt, um die Färbung mit dem Schwefelammonium in blauer Farbe darzustellen. Man kann die Vergoldung auch auf galvanischem Wege in obigem Bade stärker erzeugen als durch blosses Eintauchen. (Pol. J. **208**. 47.)

Die Lage der deutschen Gruben. Der Mansfelder Bergbau hat noch unangerührte Schätze für 150 Jahre. Der Harzer Bergbau kann so weit nicht mit Sicherheit in die Zukunft schauen, aber die Gruben desselben sind nie so eifrig betrieben als jetzt, trotzdem ist doch die Aussicht in die Zukunft nicht so traurig. Was Freiberg anlangt, so enthält die letzte Nummer des Journal „Iron Age“ einige historische Notizen in dieser Beziehung, welche genugsam darthun, dass dieser Grubenbezirk weit davon entfernt ist, erschöpft zu sein, vielmehr nach den besten Autoritäten Aussicht auf den früheren hohen Standpunkt der Erzgewinnung hat, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach in nicht gar fernliegender Zeit. Wenn diese Verbesserung eintritt und nach dem Maasstabe der gegenwärtigen ausserordentlichen Gewinnung zu bemessen ist: so werden die Freiberger Gruben einen Werth bekommen, dessen Umfang in Erstaunen setzt. Aus den letzten bekannt gewordenen Angaben ist zu entnehmen, dass die Production dieser drei Bergwerksdistricte im Jahre 1869 betragen hat: Oberharzer Gruben 14,646 Tons Erz, Freiberger Gruben 116,643 Tons Erz und Mansfelder Gruben 173,350 Tons Erz, also zusammen 304,638 Tons. Was die Behandlung fremder Erze auf diesen Schmelzwerken betrifft, so geschieht sie in Folge längerer Praxis und ist in letzter Zeit ausgedehnt worden. Erzlieferanten haben guten Grund, mit den britischen Schmelzwerken unzufrieden zu sein, welche nach Methoden kaufen, die nur ein Cornishman begreifen kann, und zwar zu Preisen, die, wenn es schliesslich genau ermittelt wird, geringer sind als diejenigen, welche man in Deutschland giebt. Die deutschen Schmelzwerke kaufen dem gewöhnlichen Gewichte entsprechend oder nach Gemässen, welche in dem Lande, wo das Erz gewonnen wird, gebräuchlich sind, zahlen einen guten Preis dafür und behandeln es mit der grössten Sorgfalt. Die natürliche Folge dieser mannigfach guten Handelsverhältnisse ist die, dass die Schmelzwerke mit fremden Erzen überfüllt werden und daher jetzt eher danach streben, den Erzhandel in Schranken zu halten als die Importation fremder Erze noch weiter auszudehnen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 190.)

Einladung
zur
46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

Nach Beschluss der in Leipzig abgehaltenen 45. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte findet die diesjährige Versammlung in Wiesbaden und zwar vom 18. bis 24. September Statt.

Die unterzeichneten Geschäftsführer erlauben sich die Vertreter und Freunde der Naturwissenschaften und Medicin zu recht zahlreicher Betheiligung freundlichst einzuladen.

Die Versendung der Programme findet im Juli Statt.

Wiesbaden, im Juni 1873.

Dr. R. Fresenius. Dr. Haas sen.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. – Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 22. **Chemisches Central-Blatt.** 28. Mai 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Ketteler, Ueber den *Einfluss der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen*. Nachtrag. (Pogg. Ann. **148**. 435.)

N. Lubimoff, Neue *Theorie des Gesichtsfeldes* und der *Vergrösserung der optischen Instrumente*. (Pogg. Ann. **148**. 405.)

A. C. Oudemans, Ueber den Einfluss optisch inactiver Lösungsmittel auf das *Drehungsvermögen optisch activer Substanzen*. (Pogg. Ann. **148**. 337; C.-Bl. 1873. 241.)

E. A. von Baumhauer, Die *Hygrometrie in den meteorologischen Observatorien*. (Pogg. Ann. **148**. 448.)

E. Edlund, Untersuchung über die Beschaffenheit des *galvanischen Leitungswiderstandes* nebst theoretischer Deduction des Ohm'schen Gesetzes u. der Formel für die *Wärmeentwickelung des galvanischen Stromes*. (Pogg. Ann. **148**. 421.)

2. Allgemeine Chemie.

Fr. Rüdorff, Ueber die *Löslichkeit von Salzgemischen*. Nachdem Vf. die früher von H. Kopp, C. J. B. Karsten und Anderen über diesen Gegenstand erhaltenen Resultate recapitulirt hat, geht er zur Beschreibung seiner eigenen Versuche über. Der voliegende erste Theil der Abhandlung umfasst diejenigen Salzgemische, bei welchen eine chemische Zersetzung nicht eintreten kann, also Salze mit gleichen Basen oder gleichen Säuren. Folgende Gemische wurden in ihrem Verhalten zu Wasser untersucht: Chlorammonium u. salpetersaures Ammon, Jodkalium und Chlorkalium, Chlorkalium und Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium, Chlornatrium und Chlorammonium, salpetersaures Natron und salpetersaures Ammon, salpetersaures Kali und Chlorkalium, salpetersaures Natron und Chlornatrium, schwefelsaures Ammon u. Chlorammonium, salpetersaures Kali u. salpetersaures Bleioxyd, Chlorammonium und Chlorbarium, schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kupferoxyd, Chlornatrium u. Kupferchlorid, schwefelsaures Kali u. schwefelsaures Ammon, salpetersaures Kali und salpetersaures Ammon, salpetersaurer Baryt und salpetersaures Bleioxyd, salpetersaurer Strontian u. salpetersaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Zinkoxyd. Es geht aus den Versuchen hervor, dass die Salzgemische mit einer Base oder einer Säure in Bezug auf die Bildung einer gesättigten Lösung in zwei Gruppen getheilt werden können. Löst man die Salze der einen Gruppe in solcher Menge unter Erwärmen in Wasser auf, dass beim Abkühlen der Lösung sich von beiden Salzen etwas ausscheidet, so hat man in einer solchen Lösung eine Flüssigkeit, in welcher die drei Bestandtheile — 2 Salze und Wasser — gleichsam in stabilem Gleichgewicht sich befinden, welches durch Hinzufügen des einen der beiden Salze nicht zerstört wird. Verfährt man mit den Salzgemischen der anderen Gruppe in derselben Weise, so erhält man Lösungen, in denen unter den Bestand-

theilen gleichsam ein labiles Gleichgewicht existirt: ein Zusatz des einen oder des anderen Salzes bringt in einer solchen Lösung eine merkliche Veränderung hervor. (Pogg. Ann. **148**. 456.)

3. Anorganische Chemie.

Behrens, Ueber *Ozonwasser*. Vf. hat eine Probe des von Krebs, Kroll und Co. in Berlin fabricirten sogenannten Ozonwassers untersucht und gefunden, das dasselbe nichts Anderes ist als eine stark verdünnte Lösung von unterchloriger Säure und Wasser. (Wittstein's Vrtljhrschr. **22**. 230.)

J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen: Ueber die *Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloiden:* Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickstoff. Fortsetzung zu 1873. 209. (Pogg. Ann. **148**. 368.)

Th. Scheerer und **E. Drechsel**, *Künstliche Darstellung von Flussspath* und *Schwerspath*. Krystallisirtes Fluorcalcium konnte auf verschiedenem Wege künstlich erzeugt werden: 1. Durch Schmelzen von amorphem Fluorcalcium in gewissen Chlormetallen (besonders Chlorcalcium, Chlorkalium und Chlornatrium, sowie in Gemischen derselben) und möglichst verzögerte Abkühlung. In diesem Falle traten die Krystalle nur in Form von Octaëdern auf. 2. Durch Erhitzen einer Auflösung von saurem (oder neutralem) Kieselfluorcalcium mit etwa dem gleichen Volumen einer mässig verdünnten neutralen Chlorcalciumsolution in starken geschlossenen Röhren bei 240, am besten bei 250°. Auch hier treten meist Octaëder auf, doch auch einige Krystalle mit Hexaëderflächen. 3. Durch Erhitzen von amorphem Fluorcalcium mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser auf 240° in geschlossenen Röhren, wobei nur Octaëder entstanden. — Krystallisirter schwefelsaurer Baryt ist bereits erhalten worden. Für die Vff. war es von besonderem Interesse, Flussspath und Schwerspath zugleich nebeneinander zu erzeugen. Dies schien durch Wechselzersetzung von Fluorbarium und schwefelsaurem Kalke möglich. Ein Versuch, die Wechselzersetzung in einer Schmelze von Chlorkalium und Chlornatrium zu bewirken, führte zu keinem Resultate. Als man ferner auf nassem Wege krystallisirten Gyps und Fluorbarium bei höherer Temperatur (240°) auf einander einwirken liess, trat die erwartete Wechselzersetzung ebenfalls nicht ein, dagegen wurden kleine Krystalle einer Doppelverbindung von schwefelsaurem Baryt und Fluorcalcium erhalten. Endlich führte man den Versuch in folgender Weise aus: Eine U-förmig gebogene Glasröhre, der das Mittelstück verhältnissmässig lang und von grossem Durchmesser war, wurde mit Wasser gefüllt und an ihrem einen Ende mit Fluorbarium, an ihrem anderen Ende mit Gyps beschickt; derartig, dass diese von Filterpapier umhüllten Salze lockere Pfropfe in beiden Röhrenschenkeln bildeten. Das ins Wasser eintauchende Filtrirpapier bewirkte das Feuchtwerden und allmälige Auflösen der Salze. Die so gebildeten Lösungen senkten sich in den lothrecht stehenden Röhrenschenkeln und trafen im Mittelpunkte sehr langsam und verdünnt zusammen. Während wochenlanger Zeit setzten sich an der Röhrenwandung beträchtliche Mengen von Krystallen ab, zu mehr oder weniger grossen Gruppen vereint, alle aber — wegen der geringeren Löslichkeit des Fluorbariums im Vergleiche mit der des Gypses — beträchtlich näher an der Lösungsquelle des erstgenannten Salzes als an der des zweiten. Als diese (in Wasser völlig unlöslichen) Krystallgebilde unter dem Mikroskop betrachtet wurden, boten sie einen durchaus anderen Anblick dar, als die des vorbeschriebenen Versuches. Weder nadelförmige noch andere prismatische Krystalle waren bemerkbar. Dagegen zeigten sich überaus zahlreiche Krystallskelette — viele von schönster Tannenbaumform — mit schiefwinklich angelegten Zweigen u. mit Zuspitzungen, die auf keine tesserale Gestalt zu beziehen waren. Ferner gab es tafelförmige Gestalten, und darunter von einer beilförmigen Art, wie sie für gewisse Schwerspäthe charakteristisch ist. Alle diese Gebilde gingen durch Zwischenstufen in einander über, gehörten also einer und derselben Substanz an. Dass diese als Schwerspath in Anspruch zu nehmen sei, erscheint um so unbedenklicher, als sich zugleich unzweifelhafte Flussspathkrystalle (mit Kantenlängen bis zu 0,04 Mmtr.) gebildet hatten; fast alle in scharfkantigster Hexaëderform, nur wenige mit zweifelhaften octaëdrischen und rhombendodekaëdrischen Abstumpfungen. Meist waren sie den Schwerspathkrystallen aufgewachsen, zum Theil sassen sie auch einzeln und in kleinen Gruppen in der Nähe derselben. Bei gesteigerter Vergrösserung (bis zum 800fachen) zeigten sich manche Schwerspathkrystalle — tannenbaumähnliche Gebilde wie beilförmige Tafeln — ganz übersäet von unregelmässig ausgestreuten kleinen Hexaëdern. Die chemische Analyse dieses Krystallgemenges ergab, wie vorauszusehen, schwefelsauren Baryt und Fluorcalcium als alleinige Bestandtheile. Obgleich hiermit der angestrebte Zweck erreicht war, wurde dennoch noch ein zweiter Versuch in ähnlicher Weise ausgeführt, durch welchen man Flussspathhexaëder mit Kantenlängen bis zu 0,06 Mmtr. und ausserdem mehr tafelförmige Schwerspathkrystalle erhielt. — Die oben erwähnte unerwartete Wahrnehmung, dass Fluorbarium und schwefelsaurer Kalk bei höherer Temperatur einander nicht zu Flussspath und Schwerspath umsetzen, sondern eine Doppelverbindung geben,

dürfte mit der bekannten Erfahrung zusammenhängen, dass Schwerspath und Flussspath zu einer leicht flüssigen Masse zusammenschmelzen. Man sollte jedoch meinen, dass, wenn eine chemische Verbindung von $BaO,SO_3 + CaF$ wirklich existirt, sie auch in der Natur vorkommen müsste. Ein Mineral von dieser Zusammensetzung ist früher von Smithson (1821) beobachtet, später aber von mehreren Mineralogen als blosses Gemenge betrachtet worden. In einigen mineralogischen Lehrbüchern wird es als Fluorbaryt und Flussbaryt angeführt. Die Vff. vermochten sich ein solches Mineral zur Analyse nicht zugänglich zu machen. Dafür haben sie eine grössere Anzahl anderer Mineralien untersucht, um zu erfahren, ob eine derartige Species vielleicht anderweit zu finden sein dürfte; doch so gut, wie mit negativem Erfolge. Es lässt sich hiernach annehmen, dass der Fluorbaryt, wenn er überhaupt existirt, nur an wenigen Orten anzutreffen sein dürfte und zwar aus dem Grunde, weil diese wirkliche oder anscheinende chemische Verbindung sich blos unter Umständen bildet, wie sie in dem langsamen Entwickelungsgange der Natur am seltensten vorzukommen pflegen. Durch langsame gegenseitige Einwirkung verdünnter Lösungen von Fluorbarium und schwefelsaurem Kalke kann, wie oben gezeigt, der Fluorbaryt nicht entstanden sein; denn dabei entstehen Schwerspath und Flussspath als getrennte Gebilde. Immerhin aber ist es möglich, dass an einigen Orten ausnahmsweise eine schnellere chemische Einwirkung Statt gefunden haben mag.

In Betreff des verschiedenartigen krystallinischen Typus der von den Vff. dargestellten Flussspathkrystalle verdient es schliesslich als ein Erfahrungsresultat hervorgehoben zu werden: dass langsame Entstehung, in Verbindung mit niederer Temperatur, die Hexaëder-Bildung begünstigt, während schnelle Entstehung, in Verbindung mit hoher Temperatur, auf Octaëder-Bildung hinwirkt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 7. 63.)

C. Roessler, Beiträge *zur Kenntniss des Indiums*. Vf. hat den *Ammonium-Indiumalaun* durch Abdampfen einer gemischten Lösung von gleichen Atomgewichten Indiumsulphat und Ammoniumsulphat, bis zur Krystallisation, dargestellt. Die Analyse ergab die Formel $In_2O_3,(NH_4)_2O,4SO_3,24H_2O$. Das Salz krystallisirt leicht in wasserhellen Octaëdern, welche selbst bei Anwendung sehr kleiner Mengen, von beträchtlicher Grösse erhalten wurden. An einem nicht zu warmen Orte aufbewahrt zeigen sie keine besondere Neigung zum Verwittern. Sie schmelzen bei 36°, aber unvollständig, und zwar stellt der flüssige Theil eine wässrige Auflösung des Alaunes dar, der feste dagegen ein Salz von geringerem Wassergehalte (mit $8H_2O$); ein Act der Spaltung, welcher sich am eclatantesten unter dem Mikroskope beobachten lässt. Erwärmt man nämlich auf einem Uhrglase einen kleinen Alaunkrystall, bis er eben flüssig geworden, bringt dann dasselbe noch warm unter das Mikroskop, so erscheint inmitten des verflüssigten Theiles das wasserärmere Salz in Gestalt monoklinischer Prismen, während in dem Maasse, als das Ganze erkaltet, sich zugleich die Ausscheidung octaëdrischer Alaunkrystalle zu erkennen giebt. Schon beim Zerreiben tritt diese theilweise Schmelzung und Zersetzung des Salzes ein. Die Auflöslichkeit des Alauns in Wasser ist sehr bedeutend: Ein Theil Wasser löst bei 16° die doppelte, bei 30° die vierfache Menge Salz; die stark sauer reagirende Lösung trübt sich beim Kochen unter Abscheidung eines weissen Pulvers. — Dem wasserärmeren Alaune analog zusammengesetzte Doppelsalze mit Kalium und Natrium von der Formel $In_2O_3,K_2O,4SO_3,8H_2O$ und $In_2O_3,Na_2O,4SO_3,8H_2O$ hat Vf. ebenfalls dargestellt. — Die Lösungen des Alauns, sowie der beiden zuletzt erwähnten Doppelsalze trüben sich, wenn sie längere Zeit hindurch im Kochen erhalten werden. Die hierbei entstehenden Niederschläge haben eine dem Alaunstein entsprechende Zusammensetzung. Ihre Abscheidung erfolgt in verdünnten Lösungen rascher und reichlicher als in concentrirten. Getrocknet bilden sie weisse, höchst leichte, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinende Pulver, welche in Wasser völlig unlöslich sind, von Salzsäure dagegen leicht aufgenommen werden. Vf. führt nur die Analyse des Kaliumsalzes auf, welche zu der Formel $3In_2O_3,K_2O,4SO_3,6H_2O$ führt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 7. 14.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

Aug. Vogel, Ueber das *Verhalten der normalen Milch zum Lackmusfarbstoff*. Ueber die Reaction der normalen frischen Kuhmilch auf Lackmus sind bekanntlich die widersprechendsten Angaben gemacht worden. Während sehr zahlreiche Beobachter die Milch sauer reagirend gefunden, erklärten Andere, in nicht minderer Anzahl, sie für alkalisch reagirend. Man sollte glauben, es könne über diesen durch den einfachsten Versuch, wie es scheinen möchte, aufklärbaren Gegenstand gar keine Meinungsverschiedenheit möglich sein. Und doch besteht gerade über diese Frage eine umfangreiche Literatur. Schlossberger (Ann. Chem. Pharm. 87. 317 u. 96. 76) hat sich die dankenswerthe Mühe gegeben, die älteren Angaben über das Verhalten der Milch zu Lackmus vollständig zusammenzustellen. Man gewinnt aus dieser Zusammenstellung einen lehrreichen Ueberblick über die früheren Bemühungen zur Aufklärung dieser Frage. Neuester Zeit ist es versucht worden, der Sache noch eine andere Wendung zu geben, wodurch eigentlich die beiden Reihen der

Beobachter Recht behalten. Soxhlet (C.-Bl. 1872. 598) behauptet nämlich, die Milch besitze die merkwürdige Eigenschaft, zugleich blaues Lackmuspapier roth und gerötheteS Lackmuspapier blau zu färben, vereinige also in sich zwei gegenseitig sich ausschliessende Zustände. Die Erklärung findet er darin, dass die Milch zu den Lösungen gehört, welche sowohl saures, als auch neutrales phosphorsaures Alkali enthalten; solche Lösungen reagiren nicht nur sauer, sondern auch alkalisch. Nach neueren Versuchen von W. Heintz (C.-Bl. 1873. 101) beschränkt sich die sogenannte amphotere Reaction einer solchen Lösung auf das Violetfärben des rothen und blauen Lackmuspapiers. Da sich des Vfs. Beobachtungen vorläufig nur auf die Reactionsverhältnisse der Milch selbst beziehen, nicht aber auf die Erklärung der Erscheinung, so verweist er in Beziehung der Einzelheiten auf jene Arbeit. In seinem Laboratorium sind über diesen Gegenstand einige Versuche angestellt worden, deren Ergebnisse er hier zur vorläufigen Mittheilung bringt. Man bediente sich zu den Reactionsversuchen der blauen u. gerötheten Lackmustinctur, dann in einer Versuchsreihe des Mohr'schen Doppelreactionspapieres. Mit Lackmustinktur wurde bisher keine Milchsorte gefunden, welche eine deutlich alkalische Reaction zeigte: alle waren neutral oder schwach sauer. Durch Milch schwach geröthete Lackmustinktur nimmt durch Schütteln oder öfteres Hin- und Hergiessen die ursprüngliche blaue Farbe wieder an. Am deutlichsten tritt die Farbenänderung durch Aufkochen ein. Die Erklärung dieser Thatsache liegt wohl darin, dass die frische Milch stets Kohlensäure absorbirt enthält. Durch jeden Vorgang also, welcher im Stande ist, die in der Milch ursprünglich enthaltene freie Kohlensäure zu verdrängen oder auch nur zu vermindern, muss sich das Verhalten der Milch zur Lackmustinktur ändern und hieraus mögen sich wohl öfters die abweichenden Resultate erklären lassen. Die Versuche mit dem Mohr'schen Doppelreagenspapier sind in Schleissheim an 30 Kühen angestellt worden. Unter diesen Milchsorten haben sich nur zwei gefunden, welche einigermaassen unzweifelhaft die amphotere Reaction ergaben. Die übrigen zeigten theils neutrale, theils auch alkalische Reaction, letztere, wie es schien, durch einen Gehalt an freiem Ammoniake bedingt. Vf. beabsichtigt diese Versuche in der Folge fortzusetzen. (N. Rep. Pharm. **22.** 232.)

C. Aeby, Ueber die *Metamorphose der Knochen*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 7. 37.)

E. Reichardt, Wie muss *gutes Trinkwasser* beschaffen sein? (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 7. 26.)

L. A. Buchner, Ueber den *aromatischen Essig der Pharmacopoea Germanica*. (N. Rep. Pharm. **22.** 234.)

F. Flückiger, *Erörterungen zur Pharmacopoea helvetica. Kreosot* und *Phenol*. Die Pharmacopoea helvetica gründet ihre Charakteristik des Kreosots vornämlich auf sein Verhalten zu Eisenchlorid, auf seine Unfähigkeit, Krystallform anzunehmen und auf seine geringe Löslichkeit in Wasser. In Betreff des genannten Reagens schreibt die Pharmakopöe vor, zu mischen: 9 Kreosot, 1 Eisenchloridlösung und 5 Weingeist. Das grüne Gemenge soll auf Zusatz von 60 Thln. Wasser das meiste Kreosot fallen lassen. Stillschweigend setzt die Pharmakopöe auch voraus, dass die wässrige Flüssigkeit schliesslich nicht gefärbt sei; denn bei Acidum carbolicum (Phenol) giebt sie ausdrücklich an, dass bei gleicher Behandlung eine schön blaue Lösung entstehe. Bestimmter, aber keineswegs richtiger, drückt sich die Pharmakopöe des Deutschen Reiches aus, indem sie vorschreibt, die wässrige Kreosotlösung dürfe durch Eisenchloridlösung nicht blau gefärbt werden. — Die Wirkung von Kreosot und Phenol ist verschieden und es ist durchaus gerechtfertigt, beide Stoffe auseinander zu halten, obwohl es üblich geworden zu sein scheint, das erstere durch Phenol zu ersetzen. Die Eisenchloridreaction ist vortrefflich, um diese beiden Körper zu unterscheiden, wenn sie in reiner oder annähernd reiner Form vorliegen, taugt aber gar nicht, wenn es sich darum handelt, Phenol in Kreosot nachzuweisen. Hierfür giebt Vf. ausführliche Belege, aus denen hervorgeht, dass eine durch Eisenchlorid hervorgerufene Blaufärbung des in Wasser oder in äusserst verdünntem Weingeiste gelösten Kreosots nicht unbedingt als Beweis der Anwesenheit von Phenol zu betrachten ist, namentlich dann nicht, wenn sie nach einigen Stunden oder früher in Braun übergeht. Ebensowenig aber wird durch Ausbleiben der Blaufärbung die Abwesenheit von Phenol angezeigt. Statt der Eisenreaction verdient eine andere Reaction mit Ammoniak und Bromdampf den Vorzug. Diese wird folgendermaassen ausgeführt: Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit mit ungefähr $^1/_4$ Volum Ammoniak u. giebt sie in eine grosse Porcellanschale, so dass dieselbe möglichst reichlich befeuchtet wird. Alsdann giesst man die Flüssigkeit wieder aus der Schale und über die letztere neigt man ein Gefäss mit Brom, so dass die herabfallenden Bromdämpfe sich in der Schale mit den von ihren Wänden herabfliessenden Tropfen mischen. Hat man mit reinem Phenol zu thun, so entstehen an den Berührungsstellen schöne reinblaue Zonen, während Kreosot entweder braune Producte oder doch nur schmutzig grüne Färbungen zeigt. Ist dem Kreosot Phenol beigemischt, so wird die dem letzteren zukommende blaue Färbung um so klarer hervortreten, je grösser die Menge des Phenols ist. Immerhin geht selbst bei diesem Verfahren die Möglichkeit der Nachweisung von Phenol in Kreosot nicht über das nächste Bedürfniss hinaus. Mehr als $^1/_{40}$ des ersteren in dem

letzteren mag wohl noch erkannt werden, aber bei geringeren Mengen hört die Sicherheit auf. Für Phenol allein lässt die Reaction nichts zu wünschen übrig. Giebt man einen einzigen Tropfen Phenol in eine geräumige Porcellanschale, und erwärmt etwas mit viel oder wenig überschüssigem Ammoniak, so darf die Flüssigkeit aus der Schale entfernt werden, ohne die Schärfe der Reaction zu beeinträchtigen. An der Wandung der Schale nämlich bleibt immerhin genug Phenol sitzen, um nach dem Wegblasen des Ammoniaks mit Bromdampf die Blaufärbung darzubieten. Ueber die Empfindlichkeit der Reaction geben folgende Angaben Aufschluss: Löst man 1 Thl. Phenol in 20,000 Wasser und fügt nach dem Erwärmen einige Tropfen Ammoniak zu, so wird zunächst durch Bromdampf keine Veränderung bewirkt, aber nach etwa einer Stunde färbt sich die Flüssigkeit sehr deutlich blau, sofern ihre Schicht einige Ctmtr. mächtig ist. Man darf aber nicht Brom zutropfen, sondern nur Dämpfe desselben zu wiederholten Malen unter Umrühren hinabströmen lassen; ein grosser Ueberschuss von Brom erzeugt eine grünliche Missfarbe. Die Anwendung von dampfförmigem Brom gewährt aber die Möglichkeit, einen allzu grossen Ueberschuss desselben leichter zu vermeiden. Diese Reaction dürfte zur *Nachweisung geringer Mengen von Phenol* am geeignetsten sein. Es versteht sich, dass daneben noch andere zur Bestätigung herbeigezogen werden müssen. — Ganz ausserordentlich empfindlich ist die von Plugge (C.-Bl. 1872. 586) aufgefundene Reaction des Phenols. Selbst bei einer Verdünnung bis $^1/_{2000000}$ nimmt dasselbe eine rothe Farbe an, wenn es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erwärmt wird, sofern eine Spur salpetrige Säure zugegen ist. Vf. findet aber, dass Kreosot sich nicht wesentlich verschieden verhält. (N. Rep. Pharm. **22.** 240.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Fr. v. Kobell, Zur Frage über die *Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 7. 50).

A. Schrauf, Zur Lehre von den *Krystallzwillingen.* (Pogg. Ann. **148.** 488.)

Jos. Oellacher, Ueber *Oellacherit* (ein Barytglimmer) aus dem Pfitschthal bei Sterzing in Tyrol. Dieses von der Naturforscherversammlung so benannte Mineral besteht aus 42,59 Kieselsäure, 30,18 Thonerde, 0,91 Eisenoxyd, 1,74 Eisenoxydul, 0,12 Manganoxydul, 4,85 Magnesia, 4,65 Baryt, 0,09 Strontian, 1,03 Kalk, 7,61 Kali, 1,42 Natron u. 4,43 Wasser. (Zeitschr. d. Deutsch. Geolog. Ges. 1872. 763.)

Fr. v. Kobell, Ueber den neueren *Montebrasit* von Descloizeaux (*Hebronit*). (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **7.** 45.)

Cl. Winkler, Ueber die *chemische Constitution einiger neuen Uranmineralien.* Gegen Ende des Jahres 1871 wurde auf der Grube „Weisser Hirsch" bei Schneeberg ein Anbruch gemacht, welcher, ausser bereits bekannten, eine Anzahl neuer Uranmineralien von scharf ausgeprägtem Charakter ans Licht förderte. Vf. hat dieselben analysirt und ist zur Aufstellung der unten aufgeführten Formeln gelangt: I. *Uranosphärit.* Die ziegelrothen, halbkugligen Zusammenhäufungen des Uranosphärits decrepitiren beim Erhitzen und zerfallen zu einer Menge seideglänzender Krystallnadeln von völlig gleichartigem Ansehen u. von vorübergehend brauner Farbe. Aus dieser Erscheinung dürfte hervorgehen, dass die rothen Warzen dieses Minerals nicht durch Uebereinanderlagerung verschiedener Verbindungen gebildet worden sind, wie man eine Zeit lang anzunehmen geneigt war, sondern dass sie aus einer concentrischen Zusammenhäufung gleichartiger Krystalle bestehen, deren Zusammensetzung aus den nachstehenden Analysen ersichtlich ist. — II. *Walpurgin.* Setzt man die Krystalle des Walpurgins der Glühhitze aus, so nehmen sie braune Farbe an, welche beim Erkalten in ein dunkles Pomeranzengelb übergeht. Dabei macht sich weder Decrepitation bemerklich, noch verändern die Krystalle ihre Form, noch büssen sie an Glanz ein. Beim Auflösen derselben in Salpetersäure bleibt ein weisser Rückstand von arsensaurem Wismuthoxyde, welcher bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in Lösung übergeht. — III. *Trögerit.* Die gelben Krystalle nehmen beim Erhitzen, unter Wasserabgabe und ohne Veränderung der Form, vorübergehend goldbraune Färbung und starken Glanz an. Nach dem Erkalten erscheinen sie wieder gelb, doch ist dieses Gelb von dem des ursprünglichen Minerals etwas verschieden. Der geglühte Trögerit zerfällt beim Befeuchten mit Wasser in eine Menge kleiner, schimmernder Blättchen, wobei sich ein schwaches Geräusch und geringe Wärmeentwickelung bemerkbar macht. — IV. *Zeunerit.* Das ziemlich verbreitete Vorkommen von Kupferuranit im Erzgebirge hatte ursprünglich zu der Meinung Anlass gegeben, dass die prächtigen grünen Krystalle, welche der oben gedachte Anbruch mit zu Tage förderte, jene seit Langem bekannte phosphorsaure Verbindung seien, bis paragenetische Verhältnisse Weisbach auf die Idee führten, dass man es hier mit einem neuen Mineral und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem dem Kupferuranit entsprechenden arsensauren Salze zu thun habe. Die Analyse bestätigte diese Vermuthung vollkommen. Hiernach handelte es sich darum, die Frage zu erörtern, ob der gewöhnliche Kupferuranit auch wirklich die reine phosphorsaure Verbindung, oder ob er arsensäurehaltig, ja vielleicht gar mit dem Zeunerit identisch sei? Es wurde deshalb der besonders

schöne und charakteristische *Kupferuranit* von Redruth in England der Untersuchung unterworfen. Sein Verhalten beim Erhitzen war demjenigen des Zeunerits völlig gleich, denn die Krystalle des einen, wie des anderen, nahmen in der Wärme unter Wasserabgabe hellere, mehr ins Bräunlichgelbe ziehende Farbe und Goldreflex an. Ebenso waren beide in Säuren äusserst leicht löslich und beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Kupferuranits machte sich, nach Ausfällung des Kupfers, ebenfalls eine, wenn auch spärliche Abscheidung von Arsensulphid bemerkbar. Die quantitative Bestimmung ergab, dass ein Theil der vorhandenen Phosphorsäure durch Arsensäure vertreten ist. Doch ist das Mineral von Redruth im Wesentlichen die bekannte phosphorsaure Verbindung, deren Formel unten unter IV[a] verzeichnet ist. — V. *Uranospinit.* Neben Zeunerit machte sich ein anderes, leicht zeisiggrünes Mineral bemerkbar, welches in spärlicher Menge auftrat u. nach Weissbach's Vermuthung die dem Kalkuranit entsprechende arsensaure Verbindung sein musste. Auch diese Voraussetzung ward durch die Analyse bestätigt. Um auch hier zu einem Vergleiche mit dem phosphorsauren Salze zu gelangen, wurde ein *Kalkuranit* von Falkenstein im sächs. Voigtlande der Untersuchung unterworfen, zu welcher ebenso, wie zu der obigen des Kupferuranits aus Cornwall, die mineralogische Sammlung der Freiberger Bergakademie das Material lieferte. Zwischen den Krystallblättern des im Uebrigen völlig reinen Minerals hatte sich etwas Eisenocker abgelagert, der sich nach dem Zerdrücken jener leicht wegschlämmen liess. Es erwies sich dieser Kalkuranit vollkommen frei von Arsensäure. Ueber seine Zusammensetzung vergleiche unten die Formel V[a].

	Nach dualistischer Schreibweise:	Nach typischer Schreibweise:
I.	$Bi_2\Theta_3,2U_2\Theta_3 + 3H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}(U\Theta)_4\\ Bi_2\end{matrix}\right\}\Theta_5 + 3H_2\Theta.$
II.	$5Bi_2\Theta_3,As_2\Theta_5 + 3U_2\Theta_3,As_2\Theta_5 + 10H_2\Theta.$	$\left.\begin{matrix}(As\Theta)_2\\ Bi_6(U\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_{12} + 5H_2\Theta.$
III.	$3U_2\Theta_3,As_2\Theta_5 + 12H_2\Theta.$	$\left.\begin{matrix}(As\Theta)_2\\ (U\Theta_2)_3\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 12H_2\Theta.$
IV.	$Cu\Theta,2U_2\Theta_3,As_2\Theta_5 + 8H_2\Theta.$	$\left.\begin{matrix}(As\Theta)_2\\ Cu(U\Theta)_4\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 8H_2\Theta.$
IVa.	$Cu\Theta,2U_2\Theta_3,P_2\Theta_5 + 8H_2\Theta.$	$\left.\begin{matrix}(P\Theta)_2\\ Cu(U\Theta)_4\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 8H_2\Theta.$
V.	$Ca\Theta,2U_2\Theta_3,As_2\Theta_5 + 8H_2\Theta.$	$\left.\begin{matrix}As\Theta)_2\\ Ca\Theta(U\Theta)_4\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 8H_2\Theta.$
Va.	$Ca\Theta,2U_2\Theta_3,P_2\Theta_5 + 8H_2\Theta.$	$\left.\begin{matrix}(P\Theta)_2\\ Ca(U\Theta)_4\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 8H_2\Theta.$

Vf. hat ausserdem noch andere Formeln aufgestellt und zwar eine Reihe mit Zugrundelegung des Atomgewichtes $U = 240$ und eine andere nach der Kolbe'schen Copulationstheorie, worauf zu verweisen ist.

Zum Schlusse werden noch einige Versuche erwähnt, welche dahin gehen, den Zeunerit und Uranospinit künstlich darzustellen: Wenn man frisch gefälltes und ausgewaschenes Kupfercarbonat in überschüssiger Arsensäure löst und die erhaltene Flüssigkeit mit einer Auflösung von salpeters. Uranoxyd vermischt, so tritt nach kurzer Zeit Trübung ein und es bilden sich grüne Krystallblättchen, welche sich anfänglich zu Boden senken, später aber sich an die Wandungen des Gefässes ansetzen. Diese Ausscheidung schreitet eine lange Reihe von Stunden continuirlich fort; durch Erwärmen lässt sie sich beschleunigen, doch erhält man dann nur ein feines Krystallmehl. Die Untersuchung dieser Verbindung ergab, dass sie in der That dem Zeunerite entsprechend zusammengesetzt ist. Stellt man sich dagegen eine Lösung von Kalk in überschüssiger Arsensäure her und vermischt diese mit Urannitrat, so erhält man unter den nämlichen Erscheinungen kleine gelbe Krystallblätter von Uranospinit. Unter dem Mikroskope erkennt man übrigens deutlich, dass sowohl die grünen, als die gelben Krystallblättchen quadratissh oder rectangulär begrenzt sind. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 7. 1.)

Fischer, Untersuchungen von 35 hannöverschen *Brunnenwässern*, sowie einiger Wasser ausserhalb Hannovers. (Mitthlgn. d. Gwerbver. f. Hann. 1873. 22.)

Gutbier, Ueber das *Schwefelbad Wemding*. (Wittstein's Vrtljsschr. 22. 161.)

R. Fresenius, *Analyse des Stahlbrunnens* zu Homburg vor der Höhe. Der Stahlbrunnen zu Bad Homburg, welcher 1869 neu gefasst wurde, ist eine Bohrquelle. Das Bohrloch ist 10 Zoll weit und 199 Fuss tief. Das zu Tage tretende Wasser erscheint durch in grosser Menge sich ausscheidende Gasbläschen stark moussirend. In einem Glase erscheint das Wasser klar, in grossen Flaschen von farblosem Glase aber und mehr noch im Quellenbassin zeigt es ein schwaches Opalisiren ins Weissliche. Am 4. Juli 1872 lieferte die Quelle in 2 Min. 40 Sec. 4 Lit. Wasser, somit liefert sie in 1 Stunde 90 Lit. und in 24 Stunden 2160 Lit. Zu derselben Zeit lieferte die Quelle an freiem Gase in 42 Sec. 140 C.-C., somit in 1 Minute 200 C.-C. oder 0,2 Lit. Das Verhältniss zwischen dem von der Quelle gelieferten

Wasser und freien Gase ist somit wie 100:18,333 oder wie 7,5:1. Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, salinisch eisenartig, der Geruch erinnert an Schwefelwasserstoff; aber erst beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche, wobei viel Gas entbunden wird, tritt der Schwefelwasserstoffgeruch deutlich hervor. Beim Stehen des Wassers in frisch gefülltem Glase zeigen sich an dessen Wandungen bald zahlreiche Gasbläschen. Die Temperatur des Wassers betrug am 4. Juli 1872, bei 15° R. oder 18,75° C. Temperatur der Luft 8,8° R. oder 11° C. Das spec. Gewicht betrug, bei 20° bestimmt, im Mittel zweier fast ganz übereinstimmender Versuche 1,007080. Ueber die Zusammensetzung des Homburger Stahlbrunnens giebt Vf. folgende zwei Zusammenstellungen. In der ersten Rubrik sind die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und in der zweiten Rubrik als wasserfreie Dicarbonate berechnet.

	In 1000 Gewichtsthln.	In 1000 Gewichtsthln.
Chlornatrium	5,863199 p. M.	5,863199 p. M.
Chlorkalium	0,248320	0,248320
Chlorlithium	0,012067	0,012067
Chlorammonium	0,013187	0,013187
Chlorcalcium	0,497721	0,497721
Chlormagnesium	0,315457	0,315457
Jodmagnesium	0,000015	0,000015
Brommagnesium	0,000676	0,000676
salpeters. Kali	0,001874	0,001874
schwefels. Kalk	0,003725	0,003725
„ Strontian	0,010616	0,010616
„ Baryt	0,000420	0,000420
kohlens. Kalk	0,722479	1,040370
„ Magnesia	0,061417	0,093588
„ Eisenoxydul	0,071385	0,098463
„ Manganoxydul	0,004054	0,005605
„ Kobalt- u. Nickeloxydul	0,000024	0,000932
basisch-phosphors. Kalk	0,001017	0,001017
Kieselsäure	0,017190	0,017190
Summe der festen Bestandtheile	7,844843 p. M.	8,223542 p. M.
Kohlensäure mit den Carbonaten zu Dicarbonaten verbunden	0,378699	—
Kohlensäure, völlig freie	2,042990	2,042990
Schwefelwasserstoff	0,000671	0,000671
Summe aller Bestandtheile	10,267203 p. M.	10,267203 p. M.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand in 1000 C.-C. Wasser die völlig freie Kohlensäure 1082,93 C.-C.; die freie und halbgebundene Kohlensäure 1283,67 und das Schwefelwasserstoffgas 0,4583 C.-C.

Die Quelle enthält ausserdem noch folgende Bestandtheile in unwägbarer Menge: Cäsiumoxyd, sehr geringe Spur; Rubidiumoxyd, geringe Spur; Thonerde, äusserst geringe Spur; Kupferoxyd, sehr geringe Spur; Antimonoxyd, sehr geringe Spur; Arsensäure, unendlich geringe Spur; Borsäure, geringe Spur; Fluor, sehr geringe Spur; organische Substanzen, geringe Spur; Stickgas, geringe Menge; leichtes Kohlenwasserstoffgas, geringe Spur. Endlich hat das dem Stahlbrunnen frei entströmende Gas folgende volum-procentische Zusammensetzung: 87,57 Kohlensäure, 12,07 Stickgas, 0,36 leichtes Kohlenwasserstoffgas, Spur von Schwefelwasserstoffgas. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 7, 20.)

7. Analytische Chemie.

A. Sauer, Eine *Schwefelbestimmungsmethode* von allgemeiner Anwendbarkeit. Dieselbe besteht im Princip in Folgendem: Verbrennen im Sauerstoffstrome und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in bromhaltiger Salzsäure. Die letztere wird nach Beendigung der Verbrennung in ein Becherglas gespült, mit Chlorbarium versetzt und zur Austreibung des überschüssigen Broms erhitzt etc. Hierzu hat Vf. einen für verschiedene Fälle geeigneten Apparat construirt, den er ausführlich beschreibt und durch eine Abbildung erläutert. (Ztschr. anal. Chem. 12. 32.)

C. Gilbert, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure* im Baker-Guano und ähnlichen Rohstoffen. (Malden-, Jarvis-, Enderberry-, Starbuck- und Howland-Guano.) Nebst Bemerkungen von **R. Fresenius, Max Märcker** und **G. L. Ulex**. (Ztschr. anal. Chem. 12. 1. 9. 10 und 13.)

Ferd. Fischer, *Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser* mit Indigo. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 7. 57.)

H. Struve, Zur *Entdeckung der Blausäure.* (Ztschr. anal. Chem. 12. 14.)

Wanklyn, *Prüfung des Graphits.* Behufs Feststellung des Werthes von Graphit für die Tiegelfabrication genügt die Bestimmung seines Kohlenstoffgehaltes und des Gehaltes an mineralischen Stoffen nicht. Sehr wichtig ist die Beschaffenheit der Asche, namentlich das Verhältniss der Thonerde in derselben zu anderen Basen. Dabei ist die Textur des Graphits zu berücksichtigen. Eine vollständige chemische Analyse giebt nur allein genügende Kenntniss über die Beschaffenheit von Proben und es ist ganz nützlich, ihr pyrometrisches Verhalten zu ermitteln im Vergleiche zu bekannten Gemischen von Graphit und Thon. (Amer. Chem.; B.- u. Hüttenm.-Ztg. 32. 167.)

Mohr, Ueber die *Fällung der Magnesia.* Bei der Fällung der Magnesia aus ammoniakalischer, durch Salmiak klar gehaltener Lösung durch phosphors. Natron entsteht zuerst ein aufgequollener kleisterartiger Niederschlag, der erst durch längeres Stehen in die krystallinische Verbindung von phosphors. Ammoniakmagnesia übergeht. Ganz anders gestaltet sich die Sache, wenn man statt des phosphorsauren Natrons eine Lösung von phosphors. Natronammoniak, Sal microcosmicum, anwendet. Hierbei entsteht sogleich der krystallinische Niederschlag und die Fällung ist nach wenig Augenblicken vollständig. Die Ursache dieser Verschiedenheit des Verhaltens liegt darin, dass unter Anwendung von phosphorsaurem Natron zuerst nur ein Niederschlag von phosphors. Magnesia entsteht, welche erst nach längerer Zeit Ammoniak aufnimmt und damit das bekannte Doppelsalz bildet. Das Ammoniak nimmt also an der ersten Zersetzung gar keinen Antheil. Wendet man dagegen zur Fällung das Ammoniakdoppelsalz an, so bildet sich gleich das Magnesiadoppelsalz. Vf. führt hier das analoge Verhalten von Chlorcalcium gegen Kohlensäure an. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Chlorcalcium giebt mit Kohlensäure Anfangs keinen Niederschlag, welcher sich erst nach längerer Zeit oder beim Erhitzen bildet. Dagegen giebt Chlorcalcium, mit kohlens. Ammoniak versetzt, sogleich einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk. (Ztschr. anal. Chem. 12. 36.)

Ueber die Auflösungswärme der Salze,

von

J. Moutier.

Die Auflösung eines festen oder flüssigen Körpers in Wasser ist im Allgemeinen von einer Temperaturveränderung begleitet. Kirchhoff hat gezeigt, dass der thermische Effect von der Spannung des Dampfes der Lösung abhängt, und hat eine Formel gegeben, welche gestattet, die durch die Lösung absorbirte oder entwickelte Wärme zu berechnen, wenn man eine Tabelle über die Dampfspannungen der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen besitzt. Die Formel stimmt mit den Versuchsresultaten überein bei Mischungen von Schwefelsäure und Wasser. Vf. will in der vorliegenden Arbeit die Theorie auch für Salzlösungen prüfen. Einerseits geben die Versuche von Müller die Spannungen des Wasserdampfes für verschiedene Salzlösungen bei verschiedener Concentration u. verschiedenen Temperaturen; andererseits kennt man durch die Versuche von Person die durch die Auflösung derselben Salze unter analogen Bedingungen absorbirte Wärme.

Formel von Kirchhoff. — Die von Kirchhoff gegebene Formel ist:

$$dQ = ATVF \frac{d}{dt} \log \left(\frac{F}{f}\right) dm.$$

In dieser Formel bedeuten:

dQ die durch Hinzufügung von einem Gewichte dm Wasser bei der Temperatur t absorbirte Wärme, in Centesimal-Graden ausgedrückt;

A das calorische Aequivalent der Arbeit oder $\frac{1}{425}$;

T die absolute Temperatur, welche t entspricht, oder $t + 273$;

V das specifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes bei der Temperatur t;
F die Maximalspannung des Wasserdampfes bei derselben Temperatur.

Man muss beim Gebrauche dieser Formel die beiden Fälle unterscheiden, ob, wenn man eine bestimmte Menge Wasser hinzufügt, f bei derselben Temperatur unveränderlich oder veränderlich ist. Der erste Fall gilt für gesättigte Lösungen. Wenn ein bestimmtes Gewicht eines festen Körpers, z. B. eines Salzes, gegeben ist u. man fügt allmälig Wasser in kleinen Mengen zu, so dass die Lösung des Salzes bei der constanten Temperatur t erfolgt, so ist die Spannung f des Wasserdampfes der gesättigten Lösung unveränderlich. Bezeichnet man mit m_0 das Gewicht Wasser, welches nöthig ist, um das Gewicht M des Salzes vollständig zu lösen und in eine gesättigte Lösung von der unveränderlichen Temperatur t zu verwandeln, so beträgt die bei dieser Operation absorbirte Wärme

$$(1) \qquad Q_0 = ATVFm_0 \frac{d}{dt} \cdot log \left(\frac{F}{f}\right).$$

Verdünnt man hierauf die gesättigte Lösung mit Wasser, so ist die Spannung f des Wasserdampfes der Lösung mit der Menge des hinzugefügten Wassers veränderlich; u. wenn man bei der Temperatur t die gesättigte Lösung mit einem Gewicht Wasser gleich $m—m_0$ verdünnt, so hat man als Werth für die absorbirte Wärme

$$(2) \qquad Q_1 = ATVF \int_{m_0}^{m} \frac{d}{dt} \; log \left(\frac{F}{f}\right) dm.$$

In diesen Formeln sind gemäss den Principien der Thermodynamik die Dampfspannungen F und f in Kilogrammen ausgedrückt; das spec. Volumen des Dampfes V ist das in Cubikmtrn. ausgedrückte Volumen von 1 Kilogrm. bei t gesättigten Dampfes. Die Ausdrücke dQ, Q_0 und Q_1 beziehen sich einzig u. allein auf die für die innere Arbeit aufgewendete Wärme; es ist leicht, auch für die äussere Arbeit einen Ausdruck zu gewinnen. Nennt man v_0 das ursprüngliche Volumen von Salz und Flüssigkeit, v_1 das schliessliche Volumen der Lösung, so ist die auf die äussere Arbeit verwandte Wärme gleich $Ap\ (v_1—v_0)$, wo p der äussere constante Druck ist, unter dem sich die Lösung vollzieht. Die durch die Auflösung absorbirte Wärme setzt sich also in Wahrheit aus dem durch die Kirchhoff'sche Formel gegebenen Werthe und dem Ausdrucke $Ap\ (v_1—v_0)$ zusammen, welcher übrigens positiv oder negativ sein kann; man übersieht leicht, dass der letztere Ausdruck im Allgemeinen sehr klein sein wird.

Versuche von Wüllner. — Wüllner hat bei verschiedenen Temperaturen die Dampfspannungen verschiedener Salzlösungen in verschiedenen Sättigungszuständen bestimmt (Pogg. Ann. 103. 529; 105. 85; 110. 564); er hat die Resultate seiner zahlreichen Versuche durch ein sehr einfaches Gesetz ausgedrückt: *Die Verminderung der Spannung des Dampfes einer Salzlösung bei einer gegebenen Temperatur ist genau der Menge des in einem constanten Gewichte Wasser gelösten Salzes proportional.* Der absolute Werth dieser Verminderung wächst mit der Temperatur und lässt sich in einer sehr einfachen Weise als eine Function der Spannung des reinen Wasserdampfes darstellen. Wenn man mit Φ die Maximalspannung des reinen Wasserdampfes bei der Temperatur t, ausgedrückt in Mmtr. Quecksilber, und durch δ die Verminderung bezeichnet, welche die Spannung für jede Gewichtseinheit von in 100 Thln. Wasser gelöstem Salze erleidet, so erhält man nach Wüllner folgende Resultate:

Chlornatrium	$\delta = 0{,}0061\ \Phi$,
Schwefelsaures Natron	$0{,}00236\ \Phi$,
Salpetersaures Natron	$0{,}00315\ \Phi + 0{,}000000907\ \Phi^2$,
Chlorkalium	$0{,}00390\ \Phi + 0{,}000000538\ \Phi^2$,
Schwefelsaures Kali	$0{,}00383\ \Phi — 0{,}000001900\ \Phi^2$;
Salpetersaures Kali	$0{,}00196\ \Phi + 0{,}000001080\ \Phi^2$.

Drückt man durch φ in Mmtr. die Spannung des Dampfes einer gesättigten Salzlösung aus, welche aus m Theilen Wasser und M Theilen Salz besteht, so hat man nach dem angeführten Gesetze

$$\Phi - \varphi = 100 \frac{M}{m} (a\Phi + b\Phi^2);$$

wo a und b die in den vorhergehenden Formeln vorkommenden Constanten bedeuten. Diese letztere Relation lässt sich auch folgendermaassen schreiben:

$$(3) \qquad \frac{\varphi}{\Phi} = 1 - 100 \frac{M}{m} (a + b\Phi).$$

Anwendung der Kirchhoff'schen Formel auf die Wüllner'schen Versuche. — Gehen wir zuerst von gesättigten Lösungen aus. Das Verhältniss des Gewichtes des gelösten Salzes zu dem des Wassers m_0, welches zu seiner Lösung nöthig ist, ist dann eine Function der Temperatur; nennen wir g das Gewicht des Salzes, welches 100 Thle. Wasser bei der Temperatur t lösen können, so hat man das Verhältniss

$$\frac{M}{m_0} = \frac{g}{100}.$$

Die Relation (3) lässt sich auch unter folgender Form geben

$$\frac{\varphi}{\Phi} = 1 - g(a + b\Phi).$$

Ersetzt man in dem Ausdrucke (1) das Verhältniss $\frac{F}{f}$ durch seinen Gleichwerth $\frac{\Phi}{\varphi}$, und m_0 durch $\frac{100 M}{g}$, so hat man

$$Q_0 = -\frac{100 M}{g} ATVF \frac{d}{dt} log\, [1 - g(a + b\Phi)].$$

Nimmt man nun $M = 1$ an, so ist die durch Auflösung der Gewichtseinheit Salz bei der Temperatur t in der zur Herstellung einer gesättigten Lösung genau nothwendigen Menge Wassers

$$Q_0 = \frac{100 ATVF}{1 - g(a + b\Phi)} \left[(a + b\Phi) \frac{1}{g} \frac{dg}{dt} + b \frac{d\Phi}{dt}\right].$$

Dieser Ausdruck kann auch in einer anderen Form gegeben werden. Bezeichnet man mit L die Verdampfungswärme des Wassers bei der Temperatur t, so hat man nach dem Carnot'schen Satze

$$L = ATV \frac{dF}{dt}$$

und folglich

$$ATVF = L \frac{F}{\left(\frac{dF}{dt}\right)}.$$

Da aber F die Spannung des Wasserdampfes in Kilogrm. und Φ dieselbe Spannung in Mmtrn. Quecksilber ist und folglich

$$\frac{F}{\left(\frac{dF}{dt}\right)} = \frac{\Phi}{\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)},$$

so hat man schliesslich

$$(4)\qquad Q_0 = \frac{100L}{1-g(a+b\Phi)}\,\frac{\Phi}{\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)}\left[(a+b\Phi)\frac{1}{g}\frac{dg}{dt}+b\frac{d\Phi}{dt}\right].$$

Nehmen wir nun an, dass man die gesättigte Lösung bei der constanten Temperatur t mit Wasser verdünnt und bezeichnet man mit $m-m_0$ das Gewicht des hinzugefügten Wassers, so ist das Verhältniss $\frac{M}{m}$ unabhängig von der Temperatur und wenn man immer das Gewicht des Salzes gleich der Einheit nimmt, so wird der Ausdruck (2), mit Berücksichtigung der Relation (3),

$$Q_1 = 100ATVFb\frac{d\Phi}{dt}\int_{m_0}^{m}\frac{dm}{m-100(a+b\Phi)},$$

oder, indem man die Integration ausführt,

$$Q_1 = 100ATVFb\frac{d\Phi}{dt}\log\frac{m-100(a+b\Phi)}{m_0-100(a+b\Phi)}.$$

Setzt man endlich den für $ATVF$ vorher gefundenen Werth ein, so ergiebt sich

$$(5)\qquad Q_1 = 100bL\,\Phi\log\frac{m-100(a+b\Phi)}{m_0-100(a+b\Phi)}.$$

Versuche von Person. — Person hat die latente Lösungswärme verschiedener Salze bestimmt (Ann. Chim. Phys. [3] 33. 448). Er setzt das Princip seiner Untersuchungsmethode folgendermaassen auseinander: „Nimmt man an, dass man ein Grm. Salz in einem Gewicht Wasser P von derselben Temperatur löst, so wird im Allgemeinen eine Abkühlung $\vartheta-\vartheta'$ Statt finden, so dass, wenn c die spec. Wärme der Lösung bedeutet,

$$(6)\qquad c(1+P)(\vartheta-\vartheta') = q$$

der Ausdruck für die Zahl der Calorien ist, welche man der Lösung zuführen musste, um die Abkühlung zu compensiren. Diese Menge q, welche durch die Auflösung verschwunden ist, ist in Wirklichkeit nur ein Theil der Lösungswärme: wir wollen sie *rohe latente Wärme* nennen." Es soll nun zuerst die Relation bestimmt werden, welche zwischen der rohen latenten Wärme und der vorher betrachteten Lösungswärme besteht, wenn die Lösung bei unveränderlicher Temperatur von Statten geht. Bekanntlich wird die Wärme dQ, welche nöthig ist, um die elementare Transformation irgend eines Körpers zu bewirken, in zweierlei Weise verbraucht: Ein Theil derselben wird für äussere Arbeit aufgewendet und durch $Apdv$ ausgedrückt, wo, wie vorher, A das calorische Aequivalent der Arbeit, p den äusseren Druck und dv die Volumenzunahme des Körpers bedeuten; ein anderer Theil der Wärme dient zur Erhöhung der Temperatur des Körpers und zur Ueberwindung der inneren Widerstände; nennen wir ihn dU, so ist

$$(7)\qquad dQ = Apdv + dU.$$

Die Unterscheidung der Theile des Ausdruckes für dQ rührt von Clausius* her, und der Werth U hat den Namen *innere Wärme* erhalten. Die Veränderung der inneren Wärme hängt einzig und allein von dem Anfangszustande u. dem Endzustande des Systemes ab. Die für die äussere Arbeit aufgewendete Wärme dagegen ist von der Reihe der Umwandlungen, welche der Körper erlitten hat, abhängig.

---

*Die Function U, welche die Summe der dem Körper zugeführten sensiblen und der für die innere Arbeit aufgewendeten Wärme darstellt, ist im Jahre 1850 durch Clausius in die mechanische Wärmetheorie eingeführt worden. Zeuner (Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie) bezeichnet sie durch den Ausdruck: *die innere Wärme des Körpers*.

Betrachten wir zuerst Wasser und Salz, beide für sich, bei derselben Temperatur ϑ, und nehmen dann an, dass die Lösung bei derselben Temperatur ϑ ausgeführt sei. Man kann von dem Anfangszustande zu dem Endzustande durch 2 Reihen von Operationen gelangen:

1. Man kann die Lösung bei der Temperatur ϑ unter dem constanten Drucke der Atmosphäre p ausführen. Seien q_0 die Quantität der verbrauchten Wärme, $U_1 - U_0$ die Veränderung der inneren Wärme, $v_1 - v_0$ die Volumenzunahmen in Folge der Auflösung, so hat man nach der Gleichung (7)

$$q_0 = Ap\,(v_1 - v_0) + U_1 - U_0.$$

2. Man kann zuerst die Lösung ohne Wärmeveränderung vornehmen: Die Temperatur sinke von ϑ auf ϑ', z. B. das Volumen wird $v' > v_0$, dann kann man die Lösung von ϑ' auf ϑ bringen, indem man ihr eine Wärmemenge q zufügt, welche Person rohe latente Wärme nennt: Das Volumen wird $v_1 > v'$; der äussere Druck wird während beider Perioden der Operation als constant angenommen.

Nennen wir nun $U_1 - U_0$, $U_1 - U'$ die Zunahmen der inneren Wärme während der beiden Perioden, so hat man, nach Gleichung (7), wenn man erwägt, dass während der ersten Periode keine Wärmeveränderung erfolgt:

$$0 = Ap\,(v' - v_0) + U' - U_0,$$
$$q = Ap\,(v_1 - v') + U_1 - U',$$

woraus folgt

$$q = Ap\,(v_1 - v_0) + U_1 - U_0,$$

und mithin

$$q = q_0.$$

Also ist *die rohe latente Wärme gleich der durch die Lösung absorbirten Wärme, wenn solche bei constanter Temperatur ausgeführt wird.* In Wirklichkeit verläuft nun der Versuch folgendermaassen: Das Wasser hat zuerst die Temperatur t, das Salz die Temperatur t'; man löst das Salz in dem Wasser, die Temperatur wird ϑ'. Um die latente Lösungswärme zu finden, bestimmte Person die Temperatur ϑ, welche durch blosse Mischung des Salzes mit dem Wasser eingetreten sein würde, und nahm als Ausdruck der latenten Lösungswärme den durch Gleichung (6) gegebenen Werth von q an. Es ist leicht einzusehen, dass diese Art, die Lösungswärme zu bestimmen, nur einen sehr unbedeutenden Fehler einschliesst.

Es handelt sich darum, zu zeigen, dass die Veränderung der inneren Temperatur des Systems bei dem Uebergange von den Anfangstemperaturen t u. t' zu der Endtemperatur ϑ sehr gering ist. Nehmen wir an, dass man das Wasser von t auf ϑ erwärmt, und nennen ΔQ die aufgewendete Wärme, w_t und w_ϑ die Volumen des Salzes bei den Temperaturen t u. ϑ, ΔU die Veränderung der inneren Wärme, so hat man nach Gleichung (7):

$$\Delta Q = Ap\,(w_\vartheta - w_t) + \Delta U.$$

Nennt man ebenso $\Delta Q'$ die zum Uebergange des Salzes von der Temperatur t' zu ϑ verbrauchte Wärme, $w'_{t'}$ und w'_ϑ die Salzvolumen bei den Temperaturen t' und ϑ, endlich $\Delta U'$ die Veränderung der inneren Wärme, so ist

$$\Delta Q' = Ap\,(w'_\vartheta - w'_{t'}) + \Delta U'.$$

Da aber die Temperatur ϑ nach dem Principe der Mischungsmethode bestimmt ist, so ist

$$\Delta Q + \Delta Q' = 0,$$
$$\Delta U + \Delta U' = Ap\,(w_t - w_\vartheta + w'_{t'} - w'_\vartheta).$$

Vergleichung der Theorie mit dem Versuche. — Die Versuche von Wüllner beziehen sich, wie erwähnt, auf 6 Salze: Chlornatrium, schwefels. Natron, salpetersaures Natron, Chlorkalium, schwefelsaures Kali und salpetersaures Kali. Person hat die Lösungswärme von 3 Salzen bestimmt: Chlornatrium, salpetersaures Natrium

und salpetersaures Kali. Es möge das salpetersaure Kali gewählt werden, um die Theorie mit dem Versuche zu vergleichen. Für dieses Salz sind die Abweichungen zwischen den Dampfspannungen nach der empirischen Formel WÜLLNER's berechnet und die direct beobachteten Spannungen am geringsten. Die von PERSON für die Lösungswärme des salpetersauren Kalis in Wasser erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

m	ϑ	q	q^0	Mittelwerth von q_0
20	19,683	80,53	85,06	86,38
20	5,707	86,39	87,70	
10	23,629	77,62	81,06	80,48
10	23,887	75,83	79,42	
10	5,489	80,15	80,97	
5,5	30,209	68,85	72,27	

m bezeichnet das Gewicht des zur Lösung der Gewichtseinheit Salz verbrauchten Wassers;
ϑ die Temperatur des Salzes u. Wassers, angenommen im Zustande der Mischung;
q die Lösungswärme, berechnet nach der Gleichung (6);
q_0 die Lösungswärme, bezogen auf 0°.

Die Reductionsformel ist sehr einfach: Nennt man c die specifische Wärme der Lösung und k die spec. Wärme des Salzes in festem Zustande, so hat man offenbar

$$q_0 = c\,(1 + m)\,\vartheta + (k + m)\,\vartheta + q.$$

Den letzten Werth von q_0 kann man weglassen; die Menge Wasser 5,5, welche ausreicht, um die Gewichtseinheit des Salzes bei 30° zu lösen, würde zur Auflösung desselben Gewichtes bei 0° unzureichend sein.

Die Versuche von WÜLLNER über die Dampfspannungen der Salpeterlösungen wurden zwischen 38 und 100° ausgeführt; sie beziehen sich auf Lösungen, welche 5, 10, 15, 20, 25, 30 p. c. Salz enthalten. Die Formel (3), welche WÜLLNER für die Abnahme δ der Dampfspannung gegeben hat, gilt daher im strengen Sinne nur für Temperaturen über 38°; wir werden ihre Gültigkeit unter 38° annehmen und untersuchen, ob diese Formel bei der Temperatur des schmelzenden Eises Resultate giebt, welche mit dem Versuche übereinstimmen. Die Elemente des Calculs sind folgende:

1. In der Formel von WÜLLNER für die Salpeterlösungen ist

$$a = 0{,}00196, \quad b = 0{,}00000108.$$

2. Nach den Versuchen von REGNAULT bei der Temperatur des schmelzenden Eises ist

$$L = 606{,}5, \quad \Phi = 4{,}6, \quad \frac{d\Phi}{dt} = 0{,}34.$$

3. Nach den Versuchen von GAY-LUSSAC lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 13,32, bei 5,01° 16,72 und bei 11,67° 22,23 Thle. salpetersaures Kali. Demnach ist $g = 13{,}32$. Die Salzmenge, welche bei Erhöhung der Temperatur um 1° zwischen 0 u. 5,01° mehr gelöst wird, ist im Mittel

$$\frac{\Delta g}{\Delta t} = \frac{3{,}4}{5{,}01} = 0{,}678.$$

Um den Werth von $\frac{dg}{dt}$ zu erhalten, nimmt Vf. zwischen g und t eine parabolische Relation von der Form

$$g = h + kt + lt^2$$

an. Die Constanten dieser Gleichung sind durch 3 Beobachtungen bestimmt worden, aus welchen sich ergab:

$$g = 13{,}32 + 0{,}6148t + 0{,}01274t^2,$$
$$\frac{dg}{dt} = 0{,}6148 + 0{,}02548t.$$

Demnach ist bei der Temperatur des schmelzenden Eises

$$\frac{dg}{dt} = 0{,}6148,$$

ein etwas kleinerer Werth als der mittlere $\frac{\Delta g}{\Delta t}$.

Wendet man nun diese Zahlen zur Berechnung der Formeln (4) u. (5) an, so findet man schliesslich als Werth der durch Auflösen der Gewichtseinheit Salpeter in der zur Herstellung einer gesättigten Lösung genau nothwendigen Menge Wasser bei 0°:

$$Q_0 = 76{,}56.$$

Die zum Auflösen des Salzes bei 0° nöthige Wassermenge m_0 ist leicht zu berechnen:

$$m_0 = \frac{100}{g} = \frac{100}{13{,}32} = 7{,}575.$$

Wenn man die Lösung so verdünnt, dass die Wassermenge zuletzt 10 Mal so gross ist, als die des Salzes, so muss man in der Formel (5) $m_0 = 7{,}575$ und $\mu = 10$ setzen, um die dabei absorbirte Wärmemege zu finden, man erhält dann

$$Q_1 = 0{,}08.$$

Verdünnt man die bei 0° gesättigte Lösung so, dass sie zuletzt 20 Mal soviel Wasser als das Salz enthält, so hat man $m = 20$ zu setzen, u. man erhält für die bei dieser Verdünnung absorbirte Wärme

$$Q'_1 = 0{,}30.$$

Daraus folgt

$$Q_0 + Q_1 = 76{,}64 \text{ und } Q_0 + Q'_1 = 76{,}86.$$

Die erste dieser Zahlen repräsentirt also die durch Auflösen von Salpeter in seinem zehnfachen Gewichte Wasser bei 0° absorbirte Wärme; sie differirt von der von Person erhaltenen 80,48 um 3,84.

Das Verhältniss dieser Differenz zu 80,48 ist

$$\frac{3{,}84}{80{,}84} = 0{,}047 < 0{,}05.$$

Die für die Lösungswärme berechnete Zahl differirt demnach in diesem Falle von der beobachteten nur um etwa 5 p. c.

Der zweite Werth 76,86 zeigt eine grössere Abweichung von dem Beobachtungsresultate 86,38, nämlich 9,52 oder etwa 11 p. c.

Der Coëfficient b der Formel (3) ist offenbar zu klein. Dies gilt wohl allgemein von den empirischen Formeln Wüllner's; für Chlornatrium z. B. ist $b = 0$; die Wärme Q_1, welche durch Verdünnung einer Kochsalzlösung absorbirt wird, musste demnach gleich o sein: nun zeigen aber die Experimente von Person, dass durch Verdünnen einer solchen Lösung eine sehr bemerkbare Temperaturerniedrigung erfolgt. Für das schwefelsaure Kali ist b in der Wüllner'schen Formel negativ; die Verdünnung einer Lösung dieses Salzes musste also Temperaturerhöhung hervorbringen; es sind bis jetzt hierüber keine Versuche angestellt worden und es wäre unzweifelhaft nothwendig, diesen Gegenstand einer experimentellen Erörterung zu unterziehen.

Erwägt man, die Schwierigkeiten, welche die Bestimmung der Lösungswärme der Salze vermittels der Dampfspannungen darbietet, so erscheint die Uebereinstimmung zwischen der Kirchhoff'schen Theorie u. den Resultaten der mit Salpeterlösungen ausgeführten Versuche genügend, und man kann hierin eine neue Bestätigung der Kirchhoff'schen Theorie erblicken. (Ann. Chim. Phys. [4] 28. 515.)

Technische Notizen.

Verfahrungsarten zum Verkupfern des Gusseisens, Schmiedeeisens u. Stahls, von Gaudoin. Die Erfindung betrifft drei praktische Methoden zum Ueberziehen von Schmiedeeisen, Stahl und Gusseisen mit Kupfer oder Kupferlegirungen.

Erstes Verfahren. *Verkupferung auf trocknem Wege.* — Will man Schmiedeeisen oder Gusseisen mit einer dicken Schicht von Kupfer, Messing oder Bronze überziehen, ohne dass diese Schicht von vorn herein ganz regelmässig auszufallen braucht, wie z. B. bei dem Verkupfern von Walzen für den Zeugdruck, Zapfenlagern der Maschinen, grossen Hähnen etc., so bringt man das zum Ueberziehen des Gegenstandes bestimmte Metallquantum in einem Tiegel von geeigneter Form zum Schmelzen, bedeckt das Metallbad mit einer Schicht von einem aus gepulvertem Kryolith (Natrium-Alumiumfluorid) und Phosphorsäure bestehenden Flusse und führt das zu verkupfernde etc. Stück in dieses Bad ein, nachdem man jenes zuvor bis zur Temperatur desselben erhitzt hat.

Zweites Verfahren. *Verkupferung auf trocknem Wege, mit oder ohne Hülfe eines elektrischen Stromes.* — Dieses Verfahren lässt sich bei façonnirten Gegenständen, welche einer nur wenig starken Verkupferung bedürfen, mit Vortheil anwenden.

Man schmilzt in einem Kohlentiegel ein Gemenge aus einem Theile trocknem Kupferchlorür oder Kupferfluorür und 5 bis 6 Thln. Kryolith, welches man zur Erhöhung seiner Schmelzbarkeit mit einer gewissen Menge Chlorbarium versetzen kann. Nachdem dieses Gemenge gut in Fluss gerathen ist, taucht man den zu verkupfernden Gegenstand, welcher vorher abgebeizt wurde, in die flüssige Masse; derselbe verdrängt das Kupfer aus seiner Verbindung und überzieht sich mit einer fest anhaftenden Schicht von diesem Metalle, welche je nach der Dauer der Eintauchung und dem Concentrationsgrade des Bades mehr oder weniger stark ist.

Die Anwendung eines elektrischen Stromes gewährt den Vortheil, dass die Zusammensetzung des Bades constant erhalten und die Fällung des Kupfers erleichtert wird.

Drittes Verfahren. *Nasser Weg.* — Zu diesem Zwecke sind bereits zahlreiche alkalische oder neutrale Kupfersalze in wässriger Lösung angewendet worden, ohne dass es gelungen wäre, Schmiedeeisen, Stahl und Gusseisen mit einer dicken, fest anhaftenden u. zusammenhängenden Kupferschicht zu überziehen. Der Grund liegt darin, dass man, obgleich das Abbeizen des Schmiedeeisens, besonders aber des Gusseisens, stets unvollkommen bleibt, stets nur solche Bäder angewendet hat, welche vermöge ihrer chemischen Eigenschaften nicht im Stande sind, eine vollständige Reinigung der Oberfläche des Metalles zu bewirken. Nach Gaudoin's Beobachtungen muss man behufs der im Grossen auszuführenden Eisenverkupferung mit einer sehr sauren Flüssigkeit operiren, welche die dem Abbeizen entgangenen oxydirten Stellen aufzulösen vermag, ohne jedoch das unter ihnen liegende Metall anzugreifen. Eine derartige Lösung wirkt in Folge ihrer beizenden Eigenschaften fortwährend auf die Punkte, wo sich noch kein Kupfer abgelagert hat, und löst schliesslich die oxydirten Stellen auf, welche die Ablagerung des Kupfers verhinderten.

Zur Zubereitung des Bades sind viele organische Säuren geeignet. Die Oxalsäuresalze des Kupfers, verbunden mit einem sehr grossen Ueberschusse von zweifach- oder von vierfach-oxalsaurem Kali, also mit überschüssiger Säure, das Ganze in der zehn- bis fünfzehnfachen Menge Wasser gelöst, geben eine treffliche Verkupferung. Will man dieselbe recht stark haben, so muss man einen elektrischen Strom bei der Operation benutzen. (Chron. de l'Ind. 1873. 17; Polyt. J. 208 50.)

Ueber eine Glasur für Töpferwaaren, von H. Seger. Der Vf. hat eine Glasur, wie sie in den Töpfereidistricten von Staffordshire vielfach für Geschirre angewendet wird und wie er sie in Bezug auf Glanz und Schönheit der Farbe bei deutschen Töpfereiproducten noch nicht wiedergefunden hat, einer chemischen Analyse unterworfen. Auf Grund der erhaltenen Resultate hält er folgende Mischung für geeignet zur Nachahmung dieser Glasur: 28 Thle. Quarz oder Glasursand, 40 Thle. Bleiglätte, 18 Thle. Pfeifenthon, 9 Thle. besten Braunstein und 5 Thle. Kreide. Um den Glanz, die Gleichmässigkeit und die Schönheit der Farbe zu erzielen, wie sie die englischen Geschirre zeigen, darf man sich nicht damit begnügen, die Materialien zu vermischen, auf der Glasurmühle fein zu reiben und aufzutragen, sondern es ist nöthig, dieselben zu einer Fritte zusammen zu schmelzen und dann erst zu mahlen. Das Brennen der Fritte kann mit Leichtigkeit in dem Töpferofen in einigen mit eingesetzten Kapseln ausgeführt werden. (Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Z. 1873. Nr. 5; Pol. C.-Bl. 27, 595.)

Das brillanteste und intensivste Anilinschwarz gefärbter Tapeten soll das mit wolframsaurem Kupfer dargestellte sein. Das wolframsaure Kupfer zersetzt sich jedoch auf dem Doctor und dieser Uebelstand muss zuvor gehoben werden, bevor seine Verwendung zu Anilinschwarz allgemeine Anerkennung finden wird. Die A. d. Polytechn. Zeitung bringt einige Recepte für wolframsaures Anilinschwarz und Wolframblau: 1. *Wolframsaures Anilinschwarz:* 2000 Grm. Wasser, 170 Weizenstärke, 315 wolframs. Kupfer oder Chromoxyd. Dem noch lauwarmen Gemenge fügt man noch zu: 60 Grm. chlors. Kali, 30 Salmiak, 210 salzs. Anilin. 2. *Wolframblau.* 10 Thle. wolframs. Natron, 8 Zinnchlorid, 5 Blutlaugensalz. (Must.-Ztg. **22**. 142.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. – Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 23. **Chemisches Central-Blatt.** 4. Juni 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7½ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

H. Kolbe, Ueber die *chemische Constitution der elementaren Moleküle.* Indem Vf. die Ansicht, dass jedes Element nur einen einzigen Grad der Sättigungscapacität (Werthigkeit) besitzt, verwirft, vielmehr eine Polyvalenz derselben annimmt (Stickstoff und Phosphor sowohl dreiwerthig als fünfwerthig, Kohlenstoff zweiwerthig und vierwerthig etc.), hält er es für denkbar, ja fast für wahrscheinlich, dass sich die allotropischen Modificationen der Elemente dadurch erklären lassen, dass je zwei (oder mehrere) solcher (gleich- oder verschiedenwerthiger) Elementaratome mit einander in Verbindung treten. So könnten z. B. zwei verschiedene Phosphormoleküle dadurch entstehen, dass in dem einen 2 dreiwerthige und in dem anderen 2 fünfwerthige Phosphoratome mit einander gesättigt verbunden sind. Andererseits könnte wohl Graphit aus 2 zweiwerthigen, amorphe Kohle aus 2 vierwerthigen Kohlenstoffatomen und das Molekül des Diamantes aus 3 Kohlenstoffatomen, einem vierwerthigen, verbunden mit 2 zweiwerthigen, bestehen. Geht man auf diesem Wege weiter, so lässt sich die Möglichkeit denken, dass sich innerhalb dieses letzteren Moleküls Substitutionen vollziehen, z. B. in dem Diamantmoleküle durch Substitution von 2H für 1C″ das Acetylen $C''''.C''H_2$. — Wie beim Kohlenstoffe sind auch beim Schwefel drei jenen Kohlenstoffmolekülen correspondirende Schwefelmoleküle denkbar, eins aus 2 Atomen des zweiwerthigen Schwefels, das zweite aus 2 Atomen des vierwerthigen Schwefels und das dritte aus drei Schwefelatomen bestehend, im Sinne der Formel $S''''S''S''$. Dieses letztere Schwefelmolekül möchte in dem festen Schwefel enthalten sein, welcher sich beim Zusammenkommen von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff niederschlägt. Wenn ausserdem das Atom des sechswerthigen Schwefels fähig ist, mit einem anderen gleichen Schwefelatome sich zu verbinden und dann weiter auch noch mit Atomen geringwerthigen Schwefels Moleküle zu bilden, so müssten ausser den bekannten Modificationen des Schwefels noch mehrere andere existiren von den sich in den Formeln $S^{VI}.S^{VI}$,$S^{VI}.S_3{}^{II}$,$S^{VI}.(S^{IV}.S^{II})$ ausdrückenden Zusammensetzungen. Damit im Zusammenhange steht eine Hypothese über die Constitution des so eigenthümlich zusammengesetzten Chlorschwefels S_2Cl_2, welchen man sich als eine gesättigte Verbindung des vierwerthigen Schwefelatomes mit einem zweiwerthigen Schwefelatom und 2 Atomen Chlor, $S^{IV}.(S^{II}.Cl_2)$, und seine Entstehung durch Austausch eines zweiwerthigen Schwefelatomes in dem Schwefelmoleküle $S^{IV}.(S^{II}.S^{II}.)$ denken kann. Das Verhalten dieses Chlorschwefels gegen Wasser, Alkalien, Alkohol etc. (Carius, C.-Bl. 1858. 547) beweist, dass darin 1 Atom vierwerthigen Schwefels neben 1 Atom zweiwerthigen Schwefels enthalten ist. — Schliesslich geht Vf. noch auf die Constitution des Ozonmoleküls ein und hält es der Mühe werth, zu untersuchen, ob der Sauerstoff nicht auch als vierwerthiges oder als einwerthiges Element chemische Verbindungen eingehen kann, und dann weiter, ob man das aus 3 Atomen Sauerstoff bestehende Ozon nach der Formel $O^{IV}.(O^{II}.O^{II})$, oder nach der Formel $O^{II}.(O^{I}.O^{I})$ zusammengesetzt betrachten darf. (Journ. prakt. Ch. [N. F.] 7. 119.)

E. Fleischer, Ueber eine sehr einfache, rasch arbeitende *Filtrirvorrichtung* nach Bunsen'schem Principe. Vf. wendet eine weithalsige Flasche an, welche er mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschliesst. In der einen Durchbohrung steckt der Filtrirtrichter, in der anderen ein kurzes, rechtwinkelig umgebogenes Glasrohr mit Kautschukschlauch und Quetschhahn am anderen Ende. Die Luftverdünnung in der Flasche erzeugt man durch Saugen mit dem Munde am Kautschukschlauche und statt des Platintrichters setzt man ein kleines Papierfilter ein. Man faltet das gewöhnliche Filter halbkreisförmig zusammen und schiebt ein kleines, ebenfalls halbkreisförmig zusammengelegtes Papierfilter concentrisch über jenes und bricht dann beide zu 90° zusammen, so dass die Spitze gemeinschaftlich ist. Durch Einlegen in den Trichter und Befeuchten soll man nach des Vf's. Angaben eine dem Luftdrucke genügend Widerstand leistende und dabei rasch filtrirende Vorrichtung erhalten. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **7**. 75.)

4. Organische Chemie.

A. Weddige, Ueber einige *Derivate des Cyankohlensäureäthers*. Vf. hat früher in einer vorläufigen Mittheilung (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 117) die Darstellung des Cyankohlensäureäthers beschrieben. Dieselbe gelingt durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Oxamäthan. Man erhitzt am besten ein Gemenge von 3 Thln. des ersteren mit 2 Thln. des letzteren aus kleinen Retorten und fängt das übergehende Product in einer mit Eis gekühlten Vorlage auf. Das Destillat wird zur Entfernung des unzersetzt übergegangenen Oxamäthans mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Nach zweimaliger Destillation erhält man fast das ganze Product als eine bei 115—116° übergehende Flüssigkeit, welche nach Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmung genau die Formel des Cyankohlensäureäthers, $\text{ЄN}-\text{ЄΘΘЄ}_2\text{H}_5$, besitzt. Derselbe ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von 115—116° Siedepunkt, er lässt sich unzersetzt destilliren und besitzt einen ätherischen, aber zugleich stechenden Geruch. In Wasser ist er fast unlöslich; bleibt er jedoch längere Zeit mit demselben in Berührung, so zersetzt er sich unter Bildung von Blausäure, Kohlensäure und Alkohol: $\text{ЄNΘΘC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{Θ} = \text{CNH} + \text{ЄΘ}_2 + \text{Є}_2\text{H}_5\text{ΘH}$. Erhitzt man den Aether mit einer alkoholischen Ammoniaklösung, so erhält man (nicht, wie Vf. früher annahm, Cyankohlensäureamid, sondern), neben Cyanammonium, *Uretan* nach $\text{ЄN}-\text{ЄΘΘЄ}_2\text{H}_5 + 2\,\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{ЄN} + \text{NH}_2-\text{ЄΘΘЄ}_2\text{H}_5$. Das genannte Amid konnte bis jetzt auf keine Weise erhalten werden. Mit Anilin giebt der Aether Blausäure und *Carboxanilidsäureäther*, und ebenso scheint Methylamin einzuwirken, da auch hier starker Geruch nach Blausäure auftritt. Conc. Salzsäure zersetzt den Aether schon in der Kälte langsam unter Bildung von Oxalsäure und Chlorammonium. Beim Erhitzen vollzieht sich die Reaction sehr rasch. Es ist daher schwierig, beträchtliche Mengen eines Reductionsproductes (Glykokoll) aus dem Aether darzustellen, da alkalische Reductionsmittel ihn sehr schnell unter Bildung von Blausäure zersetzen, während in saurer Lösung, z. B. bei Anwendung von Zink und Salzsäure, der grösste Theil der angewandten Substanz in Oxalsäure übergeführt wird. Wird Schwefelwasserstoff in den freien Aether oder in eine alkoholische Lösung desselben geleitet, so scheiden sich sehr bald gelbe Krystalle aus und nach längerer Einwirkung gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbreie. Der neue Körper wird nach dem Abpressen der Mutterlauge am besten in Aether gelöst, aus dem er in grossen schönen citronengelben Prismen krystallisirt erhalten wird. Aus heissem Wasser, das ihn in beträchtlicher Menge löst, krystallisirt er in kleinen gelben Nadeln. Er schmilzt bei 63—64° und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Nach der Analyse ist er, wie zu erwarten war, ein Additionsproduct des Schwefelwasserstoffes zum Cyankohlensäureäther und wird seine Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\text{ЄN}-\text{ЄΘΘЄ}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{S} = \text{ЄSNH}_2-\text{ЄΘΘЄ}_2\text{H}_5.$$

Versuche, durch Einwirkung von Natrium auf den Aether eine dem Cyanäthin entsprechende Verbindung zu erhalten, hatten keinen Erfolg, da sich bei der Reaction nur braune zähe Substanzen bilden. Es ist dem Vf. jedoch unerwartet auf einem anderen Wege gelungen, ein Polymeres des Aethers darzustellen. Um die Einwirkung von Brom auf denselben zu untersuchen, wurden äquivalente Mengen der beiden Substanzen, vor Feuchtigkeit geschützt, mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach Verlauf von zwei Tagen hatten sich bereits einzelne lange Nadeln abgeschieden, welche sich jedoch auch nach mehrtägiger Einwirkung der beiden Körper auf einander kaum vermehrten. Das Gemenge wurde daher, um die Reaction zu beschleunigen, in einem Rohre eingeschlossen, 12 Stunden einer Temperatur von 100—110° ausgesetzt. Nach dem Erkalten fand Vf. das ganze Rohr mit langen Krystallen angefüllt und zeigte sich beim Oeffnen kein Druck in demselben. Die Krystallnadeln wurden zunächst durch Erwärmen auf dem Wasserbade von überschüssigem Brom befreit und darauf aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so kleine harte weisse Prismen, welche in Wasser u. Aether sehr wenig löslich sind und bei 164—165° schmelzen. Dieselben enthalten nach der qualitativen Untersuchung kein Brom und besitzen nach der

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung genau die Zusammensetzung des Cyankohlensäureäthers. Werden sie mit Kali- oder Natronlauge gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und in der Flüssigkeit lässt sich Oxalsäure nachweisen; kalte Alkalien scheinen nicht darauf einzuwirken. Ueber die Rolle, welche das Brom bei der Reaction spielt, müssen weitere Beobachtungen Auskunft geben, denn ausser dem krystallinischen Producte bilden sich noch andere Körper von zäher Beschaffenheit, welche Vf. bis jetzt noch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten hat. Auch ist die Entstehung des beschriebenen Körpers genau von der Temperatur abhängig; wird etwas zu hoch erhitzt, so bilden sich neben einzelnen Krystallen hauptsächlich unkrystallinische zähe Producte. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **7**. 79.)

Th. Petersen, Zur *Constitution der Benzolkörper*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **7**. 82.)

A. Weddige, Ueber die Einwirkung von *Kaliumsulphhydrat auf aromatische Nitrile*. Von der Annahme ausgehend, dass Kaliumsulphhydrat analog dem Kalihydrat auf Nitrile unter Bildung der den Sauerstoffsäuren entsprechenden Thiosäuren einwirken würde, erhitzte Vf. reines *Cyanbenzyl*, $\Theta_6H_5\Theta H_2\Theta N$, mit überschüssigem, in Alkohol gelöstem Kaliumsulphhydrate, und erwartete, auf diese Weise das Kalisalz der Dithio-α-Toluylsäure, $\Theta_6H_5\Theta H_2\Theta SSK$, zu erhalten. Es entstand indess nicht dieser Körper, sondern *α-Toluylsäureamid*, $\Theta_6H_5\Theta H_2\Theta\Theta NH_2$. Dieses ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in dünnen glänzenden Täfelchen. Alkohol löst es auch in der Kälte leicht, und aus einer solchen heiss gesättigten Lösung wird es in prachtvollen, oft ½ Zoll grossen Krystallen von ausgezeichnetem Perlmutterglanze erhalten. In Aether ist es sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 154—155° und siedet unzersetzt zwischen 181 und 184°. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde eine solche erhalten, welche genau den Schmelzpunkt der α-Toluylsäure 76—77° besass. — Ausser dem Amide wurde bei der obigen Reaction noch eine schwefelhaltige Säure erhalten, über die Vf. später ausführlicher berichten wird. — *Benzonitril* giebt mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulphhydrat Benzamid. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **7**. 99.)

H. Weppen, Darstellung, Beschreibung und Analyse *jervasaurer Salze*. Untersucht wurden folgende Salze: Kalium-, Natrium-, Barium-, Strontium-, Calcium-, Silber-, Quecksilbersalz, welche die allgemeine Formel $\Theta_{14}H_6\Theta_{12}R'_4$, resp. $\Theta_{14}H_6\Theta_{12}R''_2$ haben und theils mit, theils ohne Wasser krystallisiren. Hiernach stellt sich die Säure als eine vierbasische Säure dar. Sie giebt übrigens saure und neutrale Salze. Pelletier und Caventou haben die Säure Weppen's für Gallussäure erklärt, wogegen Vf. bemerklich macht, dass sich beide wesentlich durch ihr Verhalten gegen Eisenoxydsalze unterscheiden. Uebrigens ist die Gallussäure eine zwar vieratomige, aber nur einbasische Säure, die Jervasäure hingegen erscheint vierbasisch. Verdoppelt man das Molekül der Gallussäure, ($2\Theta_7H_6\Theta_5 = \Theta_{14}H_{12}\Theta_{10}$), so sieht man, dass die Zusammensetzung der Jervasäure, $\Theta_{14}H_{10}\Theta_{12}$, von diesem doppelten Moleküle der Gallussäure durch den Mindergehalt von 2 Atomen H und durch den Mehrgehalt von 2 At. O abweicht. Von der aus der Gallussäure entstehenden „Digallussäure“ weicht die Jervasäure der Zusammensetzung nach nur durch einen grösseren Sauerstoffgehalt ab. (Digallussäure = $\Theta_{14}H_{10}\Theta_9$; Jervasäure = $\Theta_{14}H_{10}\Theta_{12}$). — Ob daher zwischen diesen Säuren nicht doch irgend welche Beziehungen obwalten, ist eine Frage, die Vf. augenblicklich noch offen lassen muss, die aber das Studium der Derivate der Jervasäure entscheiden wird. Schliesslich giebt Vf. noch eine Uebersicht über die Eigenschaften und das Verhalten der beiden Säuren. (Arch. Pharm. [3] **2**. 193.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Kraus, Studien über die *Herbstfärbung der Blätter* und über *Bildungsweise der Pflanzensäuren*. (N. Rep. Pharm. **22**. 273.)

G. Brigel, Untersuchungen über das *Kirschwasser*. (N. Rep. Pharm. **22**. 297.)

H. Werner, *Ausbeuten an Extract*. (Arch. Pharm. [3] **2**. 225.)

Siegen, *Wirkungen des Kobaltes*. Die Beobachtungen des Vf's. zeigen, dass die Kobaltverbindungen als giftig zu betrachten sind. Vf. experimentirte mit Kobaltnitrat u. Kobaltchlorür. 0,01 Grm. Substanz tödtete einen Frosch in ½ Stunde, 0,3 Grm. ein kräftiges, 1½ Kilo wiegendes Kaninchen in 3 Stunden. Das Gift scheint direct auf die Herzmusculatur zu wirken. Vergiftet man nämlich damit einen Frosch, dem man zuvor das Herz blosgelegt hat, so sinkt die Frequenz seiner Contractionen schnell auf ½—¼; nach 5 Minuten steht das Herz in der Diastole still und mechanische Reize rufen keine Contractionen mehr hervor. Durchschnitt man dann beiderseitig den Vagus, so stellten sich keine neuen Contractionen mehr ein, so dass die Wirkung nicht auf Vagusreiz zurückzuführen ist. Es ist dabei freilich zu erinnern, dass auch am normalen Frosche die Vagusdurchschneidung nur sehr geringen Einfluss auf die Herzbewegung hat. Bei Kaninchen trat bei 0,1 Grm. starke Dyspnöe ein, der Puls fiel von 178 auf 128 pro Minute. Bei vergiftenden Dosen erfolgte der Tod unter steigender Dyspnöe bei Bestehenbleiben der Reflexerregbarkeit. Vergleichsweise erhielten von zwei gleich schweren Kaninchen das eine 0,1 Kobalt,

das andere eben so viel Arsenik, stöchiometrisch in den beiden angewandten Salzen, Kobaltchlorür und arsenigsaures Natron, berechnet. Ersteres zeigte 5 Minuten nach der Application starke Dyspnöe und Abnahme der Pulsfrequenz, was $2^1/_2$ Stunden dauerte und dann spurlos verschwand. Das andere zeigte 3 Minuten nach der Injection plötzlich allgemeine Paralyse und starb innerhalb 5 Minuten. Die Pulsfrequenz ward nicht verändert, das Athmen verlangsamt. Bei beiden Thieren trat im Beginne der Intoxication starke Myosis auf. (N. Rep. Pharm. **22**. 307.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Th. Langer, Analyse der *Mineralquelle von Mattigbad* bei Mattighofen in Ober-Oesterreich. In 10000 Grm. Mineralwasser sind enthalten: 0,1573 Grm. Kieselsäure, 7,6830 gesammte Kohlensäure: 2,5377 gebundene Kohlensäure, 2,5377 halbgebundene Kohlensäure, 2,6076 freie Kohlensäure; 0,0149 Phosphorsäure, 1,4565 Schwefelsäure, 1,3875 Chlor, 0,0826 Eisenoxydul, 1,3745 Kalk, 0,1954 Magnesia, 0,3379 Kali, 3,8452 Natron, 0,3496 organische Substanz, Spuren Thonerde. (Arch. Pharm. [3] **2**. 304.)

Al. R. Schmidt, Ueber das *Vorkommen der Steinkohle in der Melasse* des Unterinnthales. (B.- und Hüttenm.-Z. **32**. 145.)

P. W. Sheafer, Ueber den *Kohlenreichthum* der Ver. Staaten. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32**. 179.)

Hilt, Ueber *Eigenschaften und Zusammensetzung der Steinkohlen*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32**. 185.)

W. Heraeus, Das *Wasser der Neustadt Hanau*. (Arch. Pharm. [3] **2**. 307.)

7. Analytische Chemie.

E. Reichardt, *Oxalsäure zur Titerstellung*. Da der käuflichen sogen. chemisch reinen Oxalsäure äusserst hartnäckig etwas Alkali anhängt und grössere Krystalle derselben auch Wasser eingeschlossen enthalten, so reinigt man die Säure, indem man eine heiss gesättigte Lösung derselben kalt rührt, analog dem Salpeter. Es scheidet sich sehr bald und rasch Oxalsäure in feinkörnigem Krystallpulver aus, welches auf poröser Unterlage oder zwischen Fliesspapier schnell trocknet. (Arch. Pharm. [3] **2**. 235.)

E. Reichardt, *Trennung des Uranoxydes von der Phosphorsäure*. Diese Trennung behufs der Aufarbeitung der Uranrückstände gelingt sehr leicht u. vollständig, wenn man die phosphorsaure Verbindung in einem starken Uebermaasse von kohlensaurem Natron löst und aus dieser Lösung die Phosphorsäure durch Magnesiamischung fällt. Frisch erhaltene Uranniederschläge kann man direct mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandeln, gewöhnlich wird es aber zweckmässiger sein, vorher eine Lösung in Salzsäure zu bereiten. Die betreffenden Uranrückstände werden durch Erhitzen mit conc. roher Salzsäure gelöst, wobei man durch Zusatz von wenig chlorsaurem Kali oder von Salpetersäure etwa vorhandenes Oxydul in Eisenoxyd überführen kann. Das etwas verdünnte Filtrat wird dann erwärmt und so lange Soda zugefügt, bis eine klare Lösung erzielt wurde, in welcher die geringen Mengen abgeschiedenen Eisenoxydes etc. noch schweben. Von Neuem filtrirt fügt man zu dem Filtrate eine klare Mischung von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak im Uebermaasse; in der Regel ist ein Zusatz von etwas Chlorammoniumlösung zur Klärung der Flüssigkeit zweckmässig. Man lässt nunmehr, wie gewöhnlich, die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia sich ablagern, filtrirt nach 12—24 Stunden; prüft, ob sämmtliche Phosphorsäure entfernt ist u. säuert dann das Filtrat mit Salzsäure an. Durch längeres Erwärmen wird sämmtliche Kohlensäure entfernt und das Uranoxyd zuletzt aus der noch warmen Flüssigkeit durch Ammoniak, bis zum schwachen Vorwalten desselben, gefällt. Das Uranoxydhydrat lässt sich leicht auswaschen, zuletzt vielleicht unter Zusatz von etwas Salmiak, und kann sofort wieder in Essigsäure gelöst werden. Man fügt in der Regel ein zu starkes Uebermaass der Magnesiamischung zu, jedoch kann die etwaige Fällung der Magnesia durch Ammoniak durch Zusatz von etwas Salmiak verhindert werden, wie durch die leicht zu beobachtende Vorsicht, dass kein grösseres Uebermaass von Ammoniak zur Abscheidung des Uranoxydhydrates zugefügt wird, als eben dazu nothwendig. (Arch. Pharm. [3] **2**. 232.)

E. Reichardt, *Trennung der Phosphorsäure von der Molybdänsäure*. Diese gelingt auf ähnliche Weise wie die vorige. Fügt man zu den mit Niederschlag reichlich versehenen sauren Flüssigkeiten der Molybdänreactionen ein Uebermaass von kohlensaurem Natron, so löst sich sämmtliche Molybdänsäure leicht auf, Erwärmen bis fast zum Sieden unterstützt auch hier die Abscheidung von vorhandenem Eisenoxyde u. dergl. in kohlensaurem Natron unlöslichen Substanzen. Man filtrirt und fällt gleichfalls mit der gewöhnlichen Magnesiamischung (Chlormagnesium, Chlorammonium u. Ammoniak) die Phosphorsäure, wie eben bei der Scheidung der letzteren vom Uranoxyde angegeben wurde. Die von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia filtrirte, nunmehr phosphorsäurefreie Flüssigkeit giebt nach

dem Ansäuern mit Salz- und etwas Salpetersäure, Eindunsten bis zur völligen Trockne, um alle überschüssige, flüchtige Säure zu entfernen, sofort Molybdänsäure, wenn man den Abdampfrückstand mit Wasser behandelt; jedoch ist die Abscheidung nur unvollständig. Zweckmässiger ist es deshalb, wenn man in das alkalische, von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia befreite, Filtrat Schwefelwasserstoff bis zum Vorwalten einleitet u. dann mit Salzsäure ansäuert, wobei alles Molybdän als Schwefelmolybdän gefällt wird. Umrühren begünstigt die flockige Abscheidung des Niederschlages; man filtrirt möglichst rasch durch dichtes Filtrirpapier, um die Oxydation des Schwefelmolybdäns zu hindern, wäscht mit heissem Wasser völlig aus und trocknet den Niederschlag. Durch Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure u. Verdunsten derselben erhält man dann aus dem Schwefelmolybdän auf bekannte Weise Molybdänsäure, welche man jedoch nochmals in Ammoniak löst und das Ammoniaksalz darstellt, um namentlich den mitgefällten Schwefel zu trennen. Ist die rohe Salzsäure arsenfrei, so kann diese zur Fällung des Schwefelmolybdäns Verwendung finden. (Arch. Pharm. [3] 2. 234.)

C. Barfoed, Ueber die *Nachweisung des Traubenzuckers neben Dextrin u. verwandten Körpern*. Hierzu eignet sich eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyde, am besten eine solche, die mit ganz wenig freier Essigsäure versetzt ist. Traubenzuckerlösung giebt nämlich mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyde durch Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einen rothen Niederschlag von reducirtem Kupferoxydul; eine Dextrinlösung dagegen hält sich mehrere Tage lang bei derselben Temperatur unverändert; beim Kochen tritt eine geringe Reduction ein, Erwärmung darf daher nicht Statt finden. Eine schwach angesäuerte Lösung von essigsaurem Kupferoxyde giebt mit Traubenzucker nach kurzem Kochen und darauf folgendem Stehen einen rothen Niederschlag, während Dextrin unter gleichen Umständen keine Reduction hervorbringt. Die Kupferlösung, die hierzu benutzt werden soll, darf indessen nicht zu viel Essigsäure enthalten; denn in solchem Falle wird sie auch nicht durch Traubenzucker reducirt. Sie wird daher am besten vorher nach folgender Vorschrift bereitet: 1 Thl. krystallisirtes, neutrales essigsaures Kupferoxyd wird in 15 Thln. Wasser gelöst, und 200 C.-C. dieser Lösung mit 5 C.-C. Essigsäure (mit 38 p. c. wasserfreier Säure) versetzt. Die Lösung enthält also ungefähr 1 p. c. freie Säure. — Was die Ausführung des Versuchs betrifft, so ist nur hinzuzufügen, dass man, um geringe Mengen Traubenzucker neben Dextrin zu entdecken, nur wenig Tropfen Kupferlösung zuzusetzen, darauf einen Augenblick aufzukochen u., wenn die Reaction nicht gleich eintritt, nicht mehr als ein paar Stunden zu warten hat. Ob ein Niederschlag entstanden ist, bemerkt man am besten, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig abgiesst; denn durch längeres Stehen unter Zutritt der Luft kann ein schwacher Niederschlag sich wieder oxydiren und in der freien Säure auflösen. Vf. fand auf diese Weise in dem einen Falle 1 p. c., in einem zweiten $^1/_2$ und in einem dritten sogar $^1/_{10}$ p. c. Traubenzucker in dem Dextrin auf. Denselben Dienst leisten diese Kupferlösungen u. besonders die angesäuerte für die Nachweisung des Traubenzuckers, nicht nur neben Gummi u. Rohrzucker, sondern auch neben Milchzucker, der sonst einige Schwierigkeit veranlassen kann und namentlich bei der gewöhnlichen Kupferprobe so grosse Aehnlichkeit mit Traubenzucker zeigt. Alle diese drei Stoffe verhalten sich wie Dextrin. Doch darf die Milchzuckerlösung nicht sehr stark sein, denn in solchem Falle kann sie aus der säurehaltenden Mischung nach Kochen etwas Kupferoxydul ausscheiden.

An diese Mittheilung knüpft Vf. die Bemerkung, dass nach seiner Erfahrung die gewöhnlichen Methoden zur Prüfung der Reinheit des Dextrins unzulänglich sind. Er hat nämlich gefunden, dass selbst sehr schwache Dextrinlösungen aus ihren Mischungen mit schwefels. Kupferoxyd und Natron oder mit Fehling's Lösung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch — und zwar in erhöhtem Maasse — in der Wärme Kupferoxydul ausscheiden. Wenn auch der Traubenzucker in dieser Beziehung weit wirksamer ist, so muss doch die Probe, wenn sie zur Nachweisung der Reinheit des Dextrins dienen soll, also auf Dextrin als weit überwiegenden Hauptstoff mit vielleicht nur als Spur anwesendem Traubenzucker anzustellen ist, ihre Schärfe für diesen letzteren dadurch verlieren, dass man, um keine Reduction durch das Dextrin zu bekommen, eine grosse Verdünnung anwenden muss und die Mischung nicht erwärmen darf. Der schwache Punkt liegt hier gerade in der grossen Verdünnung. In folgende Sätze fasst Vf. seine Erfahrungen über das Verhalten des Dextrins bei der genannten Probe zusammen: „Mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Natron giebt eine Auflösung von Dextrin eine klare blaue Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleibt, wenn sie nur wenig Dextrin enthält (z. B. 1 p. c.; es kommt etwas auf die Menge der zugesetzten Stoffe an), die aber bei einer grösseren Concentration nach Verlauf einiger Stunden einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul abzusetzen anfängt und damit mehrere Tage fortfährt, bis sie einen gewissen Verdünnungsgrad erreicht hat. Bei Erwärmung bis gegen Kochen giebt die Mischung, selbst wenn sie in der Kälte sich hielt, gleich oder recht bald einen rothgelben oder rothen Niederschlag. Auf ähnliche Weise verhält sich eine Mischung von Dextrin und Fehling's Lösung, doch so, dass sie sowohl in der Kälte, wie in der Wärme schneller und bei grösserer Verdünnung als jene redu-

cirt wird. So geben z. B. 5 C. C. einer Dextrinlösung, die nur 1 per Mille, ja selbst nur 1/10 per Mille Dextrin enthält, mit 6—8 Tropfen von Fehling's Lösung nach Kochen und kurzem Stehen deutliche Reduction." (Ztschr. an. Chem. **12**. 27.)

A. Kraft, Vergleichende *Alkoholbestimmungen.* Vf. hat reine Alkoholmischung von bekannter Zusammensetzung, sowie in Weinen den Alkoholgehalt nach folgenden Methoden bestimmt u. die Genauigkeit derselben untersucht: 1. Die *Vaporimetrische* Methode. Das Vaporimeter beruht bekanntlich auf dem Unterschiede in der Dampfspannung der verschiedenen Mischungen des Alkohols mit Wasser bei 100° C. Die betreffende Alkoholmischung wird in einem kleinen Glasgefässe über Quecksilber abgeschlossen und mittels Wasserdampfes auf 100° C. erhitzt. Die in Dampfform übergehende Flüssigkeit übt einen Druck auf das Quecksilber aus, welches in Folge hiervon in einer mit dem Gefässe luftdicht verbundenen Glasröhre, je nach dem grösseren oder geringeren Alkoholgehalte der Mischung, mehr oder weniger in die Höhe steigt. An dem Steigrohre ist auf jeder Seite eine Scala angebracht, auf welcher man direct die Volum- oder Gewichtsprocente ablesen kann; der Nullpunkt repräsentirt die Spannkraft des destillirten Wassers, der Punkt 100 die des absoluten Alkohols. Zu den Versuchen diente ein nicht direct von H. Geissler bezogenes Instrument, welches eine vollständig falsche Scala hatte (eine gleiche Erfahrung hat auch A. Salomon, wie er in den Annalen der Oenologie **1**. 374 angiebt, mit einem aus Bonn bezogenen Apparate gemacht). Die Scala wurde darauf durch Geissler selbst revidirt. Die Proben ergaben, dass ein genau construirtes Vaporimeter ziemlich befriedigende Resultate giebt. Soll das Instrument zur Bestimmung des Alkohols in Wein angewendet werden, so muss dieser vorher, behufs Entfernung der Kohlensäure, mit etwas gelöschtem Kalke geschüttelt werden. — 2. Die *Destillationsprobe.* Der Alkoholgehalt des Destillates wurde auf dreierlei Weise gemessen: a. durch das Wappeller'sche *Alkoholometer*, von Neubauer verbessert. Dieses Instrument besteht aus 3 Spindeln, die erst von 0—7, die zweite von 5—15 und die dritte von 15—20 Volumprocent bei 12° R. Ausserdem ist eine Orientirungspindel von 0—30 beigegeben. Das Instrument wird vom Mechanicus H. Wappeller jun. in Wien V. Kettenbrück G. No. 9. verfertigt. b. mit dem *Pyknometer* u. c. mit Mohr's *Wage.* Vergleichende Untersuchungen mit reinen Alkoholmischungen ergaben, dass das genannte Alkoholometer die Möglichkeit giebt, den Alkoholgehalt, ohne specifische Gewichtsbestimmung durch Wägung, rasch auf das Genaueste zu bestimmen; die erhaltenen Resultate sind denen durch Wägung fast gleich. Indessen müssen die Bestimmungen auf das Sorgfältigste ausgeführt werden, da die Empfindlichkeit des Instrumentes eine sehr hohe ist. Namentlich macht Vf. auf folgende zwei wohl zu beachtende Punkte aufmerksam: die zu untersuchende Flüssigkeit muss ganz genau auf die Temperatur 12° R. gebracht werden u. der aus der Flüssigkeit ragende Theil der Spindel muss auf das Sorgfältigste trocken gehalten werden, da der geringe Hauch von Feuchtigkeit mitunter schon ein Einsinken bis zu 1/10 p. c. verursacht. Bei Versuchen mit Wein ergab sich dasselbe Resultat. Auch hier zeigte sich, dass das Alkoholometer, bei der Destillationsprobe angewendet, die specifische Gewichtsbestimmung durch Wägung vollständig ersetzt. — 3. Die *saccharometrische* Weinprobe. Die sog. saccharometrische Weinprobe von Balling besteht bekanntlich darin, dass man aus der Attenuationsdifferenz, d. h. der Differenz der Saccharometeranzeigen der gegohrenen u. der durch Kochen von Alkohol befreiten Flüssigkeit, den Alkoholgehalt nach der Formel $A = (n-m)c$ berechnet, wobei A den Alkoholgehalt, n die Saccharometeranzeige der gekochten Flüssigkeit, m die Saccharometeranzeige der gegohrenen Flüssigkeit und c den Alkoholfactor für die Attenuationsdifferenz bedeutet. Der durch Schütteln möglichst entkohlensäuerte Wein wurde mit dem Saccharometer geprüft u. so der Werth m gefunden Hierauf wurde eine abgewogene Menge des Weins bis auf ein Drittel eingekocht und dann durch Zusatz von destillirtem Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Dieser durch Kochen von Alkohol befreite Wein wurde ebenfalls mit dem Saccharometer geprüft und so der Werth n erhalten. Mittels der Differenz $n-m$ (Attenuationsdifferenz) wurde nun zuerst die ursprüngliche Concentration des Mostes, aus dem der Wein entstanden, $= p$, mit Benutzung von Balling's Tabelle annähernd bestimmt. Man findet den Werth von p nach der Gleichung:

$$p = \left(\frac{n-m}{q-1}\right) + n,$$

wobei q den sogenanannten Attenuationsquotienten bedeutet. Da der Werth von q noch nicht bekannt ist, so nimmt man dafür einen mittleren Werth 1,221 an, entsprechend einer Concentration des Mostes von 16 p. c. Saccharometeranzeige. Hat man mit Zuhülfenahme dieses Attenuationquotienten den Werth von p annähernd bestimmt, so sucht man in der Tabelle den entsprechenden Werth für den Alkoholfactor c (mit Vernachlässigung der Decimalen unter 0,5) u. findet nun den Alkoholgehalt des Weins nach der Formel: $A = (n-m)c$ in Gewichtsprocenten bei 14° R. Eine vergleichende Untersuchung der vorher durch Destillationsprobe mit dem Pyknometer gemessenen Weine ergab erhebliche Differenzen, woraus hervorgeht, dass die saccharometrischen Bestimmungen ganz unzuverlässig sind.

Auch Salomon hat früher schon (Ann. der Oenologie I. 368 und 369) die saccharometrische Probe mit der Destillationsprobe verglichen u. ebenfalls Differenzen erhalten. Die Hauptquelle der Ungenauigkeit liegt ohne Zweifel in der Bestimmung von n durch Einkochen des Weines. Namentlich hat sich Salomon's Ansicht, dass die Extractivstoffe wohl beim Kochen eine nicht unbedeutende Veränderung erlitten, als richtig erwiesen. (Ztschr. anal. Chem. **12.** 48.)

Heinrich Brunner, Ueber den *Nachweis von Pikrinsäure im Biere.* Pohl benutzte zuerst die Eigenschaft der meisten Wollgarne, aus einer Pikrinsäurelösung völlig auf sich nieder zu schlagen, zum Nachweis derselben. Vf. theilt hierzu folgende Erfahrungen mit, Die Färbung der Wolle geht sicherer und leichter bei etwas erhöhter Temperatur (Wasserbad) u. nach vorherigem Ansäuren des Bieres mit Salzsäure vor sich; gleichzeitig ist aber nicht zu verkennen, dass sich auf der Wolle ausser der intensiv gelben Farbe der Pikrinsäure auch noch färbende Extractivstoffe des Bieres abscheiden, die dem Ganzen eine schmutzig braungelbe Färbung ertheilen. Um deshalb die Pikrinsäure von dem Wollgarne zu trennen, erwärmt man letzteres mit Ammoniakflüssigkeit, filtrirt und concentrirt die Lösung bis auf einen geringen Rückstand im Wasserbade u. setzt einige Tropfen Cyankaliumlösung hinzu; war nur die geringste Spur von Pikrinsäure vorhanden, so tritt eine rothe Färbung von entstehendem Kaliumisopurpurat ein, eine Reaction, die man sich durch folgende Gleichung vergegenwärtigen kann:

$$\underbrace{C_6H_2(NO_2)_3OH}_{\text{Pikrinsäure}} + \underbrace{3\,HCN}_{\text{Blausäure}} + \underbrace{H_2O}_{} = \underbrace{C_8H_5N_5O_6}_{\text{Isopurpurs.}} + \underbrace{CO_2}_{} + \underbrace{NH_3}_{}$$

Es ist dem Vf. und Anderen auf diese Weise wiederholt gelungen, in einem Schoppen bairischen Bieres ein Milligramm Pikrinsäure nachzuweisen. (Arch. Pharm. [3] **2.** 343.)

C. Neubauer, Beiträge zur *qualitativen Analyse des Weinlaubes.* Vf. konnte in jungen Trieben von Vitis vinifera auf qualitativem Wege folgende Körper nachweisen: Weinstein, weinsaurer Kalk, Quercetin, Quercitrin, Gerbstoff, Amylum, Weinsäure, Aepfelsäure, Gummi, Inosit, Zucker, Oxalsäure u. ausserdem ein durch Aether ausziehbarer krystallinischer Körper, sowie Ammon, phosphorsaurer Kalk u. Gyps. Die im Herbst gesammelten Blätter gaben etwas andere Resultate. Man fand nämlich reichliche Mengen von Quercetin, dagegen kaum Spuren von Quercitrin u. ebenso scheinen der Inosit sowie die Aepfelsäure in der späteren Vegetationsperiode zu fehlen. (Ztschr. an. Chem. **12.** 39.)

R. Würthner, Die *quantitative Bestimmung des Theïns in den Theeblättern etc.* (Pharm. Ztschr. f. Russl. **12.** 712.)

8. Technische Chemie.

G. Lunge, Ueber die *Fabrication von Soda* mittels zweifach-kohlensauren Baryts. Antritts-Rede, gehalten bei der Uebernahme des Präsidiums in der Newcastle Chemical Society. (Pol. J. **208.** 137.)

E. R., *Studien über die gegenwärtige Stahlmanipulation.* Fortsetzg. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 148.)

Th. Witt, *Kupfergewinnung* zu Saltviken in Schweden. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 153.)

Tholander, Ueber *Hohofeneffecte.* (B. u. Hüttenm.-Z. **32.** 171; Oesterr. Zeitschr. **21.** 168.)

F. R. Kupelwieser und **Rud. Schöffel,** Beiträge zum *Studium des Hohofenprocesses durch directe Bestimmungen.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 161.)

L. Gruner, Studien über den *Hohofen.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 162.)

V. de Lespinats, Ueber das *Puddeln mit Hohofengasen.* (Berg- und Hüttenm.-Ztg. **32.** 169. 195).

Kerpely's, *Treppenröstöfen.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 155.)

G. Clerk, Theorie und Praxis der *mechanischen Erzaufbereitung.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 156. 165.)

Cl. Winkler, Ein technischer *Beitrag zur deutschen Münzfrage.* Vf. empfiehlt das Aluminium als Münzmetall zur Herstellung der neuen deutschen Scheidemünze. Die Eigenschaften des Aluminiums lassen dasselbe als ganz geeignet für Münzzwecke erscheinen. Seine Farbe, ein angenehmes bläuliches Weiss, ist so charakteristisch, dass man es selbst bei ungenügender Beleuchtung weder mit Silber, noch mit Zinn, oder mit Zink, oder sonst einem anderen weissen Metalle verwechseln kann. Und wo das Auge nicht zur Unterscheidung hinreicht, da bewirkt dieselbe sofort das Gefühl. Das auffallend geringe Eigengewicht des Aluminiums lässt es ganz von selbst aus allen anderen Metallen heraus erkennen, denn das Aluminium ist ungefähr dreimal leichter als Kupfer, viermal leichter als Silber und sieben- bis achtmal leichter als Gold. Hinsichtlich des Klanges übertrifft das Aluminium wohl alle anderen Metalle. Man hat ihn mit dem des Krystallglases verglichen und die Tischglocken und Becher, welche man aus Aluminium gefertigt hat, besitzen einen

überaus schönen, hellen, lieblichen Ton. Dies veranlasste Deville zu einem Versuche, das Aluminium als Glockenmetall einzuführen und im Jahre 1868 übersendete er der Royal Institution zu London eine Glocke von 55 Cmtr. Durchmesser, welche sich durch einen prächtigen Klang auszeichnete und die trotz ihrer nicht unbeträchtlichen Grösse nicht mehr als 44 Pfd. wog. Die Härte des Aluminiums entspricht annähernd der des Feinsilbers, lässt sich aber schon durch höchst geringe Beimengung anderer Metalle ganz beträchtlich erhöhen. Seine Dehnbarkeit ist eine vollkommene; es lässt sich, ohne Kantenrisse zu bekommen, mit Leichtigkeit zu Blech von beliebiger Stärke auswalzen, ja sogar, gleich Gold und Silber, in Blattform bringen; dabei bleibt es so geschmeidig, dass man selbst dünnes Blech vielmal hin und her biegen kann, ohne dass es bricht. Ueberhaupt zeigt es sich höchst bearbeitungsfähig und lässt sich vortrefflich feilen, abdrehen, drücken, ciseliren u. prägen. Die Pariser Ausstellung 1867 führte es in allen Gestaltungen vor Augen u. zeigte recht deutlich die vortrefflichen Eigenschaften des originellen Metalles. Man fand es daselbst vertreten in Form von Löffeln, Gabeln, Bechern, Altarkelchen, prachtvoll ciselirten Tassen und Kannen, als Bracelets, Busennadeln, Brochen, Hemdeknöpfe, Medaillons, Brillengestelle, Dosen und Schalen, als Einlage der Chatoullen, als Leuchter, als Fassung für Operngläser und Nivellirinstrumente, als Statuetten etc., und der Eindruck, welchen diese Gegenstände machten, war, abgesehen von der allerdings theilweise künstlerischen Ausführung, durchweg ein angenehmer, dem Auge wohlthuender. Auch über das Prägen des Aluminiums liegen befriedigende Erfahrungen vor. Schon im Jahre 1855 erregte eine daraus gefertigte Medaille Aufsehen, welche Deville dem Entdecker des Aluminiums, F. Wöhler, zum Geschenke machte. Dieselbe besass die Grösse eines Zweithalerstückes und lieferte durch ihr scharfes Gepräge eine Vorstellung von der ausserordentlichen Geschmeidigkeit des neuen Metalles. Inzwischen sind Denkmünzen, Preismedaillen, Rechenpfennige, Spielmarken in Menge ausgeprägt und mit Beifall aufgenommen worden. Was aber das Aluminium als ganz besonders geeignet zu Münzzwecken erscheinen lässt, das ist ausser Farbe, Klang und Leichtigkeit eine Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse, seine Unveränderlichkeit. Während Silber, Silberlegirungen und Neusilber in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, z. B. durch Leuchtgas und die Ausdünstung der Aborte, in kurzer Zeit schwarz und unscheinbar werden, behält das Aluminium seinen Glanz unverändert bei. Nicht minder indifferent verhält es sich gegen den Einfluss der Luft, ja, man kann es der Glühhitze aussetzen, ohne dass es sich wesentlich oxydirt und selbst beim Schmelzen, welches bei ungefähr 700° erfolgt, schützt es ein hauchartiger Ueberzug von Thonerde vor der Oxydation. Die feinsten Aluminiumgewichte zeigen sich nach jahrelangem Gebrauche unverändert und Aluminiumblech von verschiedener Stärke, welches ca. 7 Jahre lang der Atmosphäre des Laboratoriums ausgesetzt war, hat nicht im Mindesten an Glanz eingebüst.

Am zweckmässigsten würde es sein, die Scheidemünzen aus reinem Aluminium zu prägen, weil dies auf eine geeignete Münzgrösse führen würde. Um hierüber eine Vorstellung zu erhalten, wolle man sich vergegenwärtigen, dass ein preussischer Silbergroschen 2,12 Grm. wiegt. Nimmt man den Werth von 1 Kilogrm. geprägtem Aluminium (etwas hoch) zu 100 Mark an, so würde ein Zehnpfennigstück gerade 1 Grm., ein Fünfpfennigstück 0,5 Grm. wiegen. Das spec. Gew. der zu den jetzigen Silbergroschen verwendeten Kupfer-Silberlegirung verhält sich aber zu dem des Aluminiums wie 9,37 zu 2,07, letzteres ist also ungefähr $3\frac{1}{2}$ mal so leicht als erstere. Demgemäss würde das Volumenverhältniss des jetzigen Groschens zu dem des künftigen Zehnpfennigstückes 2,12 : 3,5 sein, oder letzteres würde ungefähr $\frac{1}{2}$ mal grösser ausfallen als der preussische Silbergroschen. Bei alledem aber würde sein Gewicht nur die Hälfte von dem der jetzigen Silberscheidemünzen betragen. Eine weitere Frage wäre die, ob die vortrefflichen Eigenschaften des Aluminiums es nicht als Versatzmittel für Silber, an Stelle des Kupfers, geeignet erscheinen liessen. Man darf annehmen, dass Mark- und Halbmarkstücke weit schöner und unveränderlicher ausfallen müssten, wenn man sie aus einer Silber-Aluminiumlegirung, anstatt aus der jetzt üblichen Silber-Kupferlegirung herstellte. Indessen lässt sich diese Frage nicht ohne Weiteres beantworten, weil über die Aluminiumlegirungen im Allgemeinen, besonders aber über das Verhalten des Aluminiums zum Silber noch zu viel Unklarheit herrscht. (D. Ind.-Ztng. 1873. 143.)

C. Bischof, Verhalten einer *Prüfung der feuerfesten Thone* in ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Berührungsmittel in hohen Hitzegraden, vorerst gegen flüssiges Glas. (Pol. J. **208**. 51.)

A. Weinhold, *Pyrometrische Versuche: Ueber die Messung hoher Temperaturen.* (Pol. J. **208**. 124.)

Th. Koller, Die *Fortschritte in der Färberei* im letzten Jahrzehnte. (Must.-Z. **22**. 140.)

Untersuchungen über Schleimsäure und Pyroschleimsäure,

von

H. Limpricht.

Diese Untersuchungen, an denen sich mehrere Chemiker (s. u.) betheiligt haben, haben den Zweck, die Constitution der beiden Säuren festzustellen. Wegen bedeutenden Anwachsens des Materials veröffentlicht Vf. indess einen Theil der Resultate schon jetzt, ohne die Beendigung der ganzen Untersuchung abzuwarten.

I. *Schleimsäure*, $C_6H_{10}O_8$, wurde nach der bekannten Methode aus Milchzucker durch Kochen mit Salpetersäure dargestellt. (Das Verfahren ist im Originale genau beschrieben.) Mit dem *Schleimsäureäther*, $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$, hat Schridde einige Versuche ausgeführt, welche wiederholt resp. vervollständigt wurden. Es gelingt nicht, den Aether durch Einleiten von Salzsäuregas in absoluten Alkohol, in welchem Schleimsäure suspendirt ist, oder Erwärmen der Schleimsäure mit Weingeist und conc. Schwefels. darzustellen, sondern man muss den schon von Malaguti (Ann. Chim. Phys. (1836) **63.** 86) angegebenen Weg einschlagen, nämlich Schleimsäure mit conc. Schwefelsäure erwärmen, bis die Masse schwarz geworden ist, dann nach 12 Stunden mit Weingeist vermischen und das krystallinisch gewordene Product nach 24 Stunden durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste reinigen. Der Schmelzpunkt liegt, wie auch Malaguti fand, bei 158°. Beim Umkrystallisiren aus Wasser und ebenfalls aus Weingeist tritt theilweise Zersetzung ein. Die Lösung in Wasser setzt beim Kochen Schleimsäure ab. Der Weingeist löst den Aether in der Hitze reichlich und beim Erkalten krystallisirt er zum grössten Theile wieder unverändert heraus; aber die von den Krystallen getrennte Mutterlauge liefert beim Verdunsten Krystalle des *sauren Aethers*, $C_6H_9O_8(C_2H_5)$, $3\,H_2O$. Dieser krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und schon unter 100° zu einer glasigen hygroskopischen Masse zusammenschmelzen. Beim vorsichtigen Erhitzen einer kleinen Menge des neutralen Aethers in einer Retorte ging eine nach Weingeist riechende Flüssigkeit über; der geschmolzene bernsteingelbe Rückstand löste sich leicht in Wasser und setzte aus dieser Lösung nur Krystalle von reiner Schleimsäure ab, wie durch den Schmelzpunkt (210°) und die Analyse des Bariumsalzes bestätigt wurde. Als darauf 30 Grm. des Aethers in einem Oelbade, dessen Temperatur allmälig 240° erreichte, erhitzt wurden, konnte aus dem Destillate Wasser, Weingeist, Pyroschleimsäure und eine schon im Vacuum sich verflüchtigende, in heissem Wasser unlösliche krystallisirende Substanz isolirt werden. Der Retortenrückstand bildete eine schwarze Masse, die sich nicht in Wasser, dagegen in Sodalösung auflöste und aus letzterer von Säuren wieder in schwarzen humusartigen Flocken gefällt wurde.

Die *Producte der trocknen Destillation der Schleimsäure* sind von W. Rohde genauer studirt worden. Unter denselben fand sich ausser Pyroschleimsäure eine damit isomere Verbindung *Isopyroschleimsäure* (s. u.) und Ameisensäure, ferner Kohlensäure, Kohlenoxyd und ein mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas.

Beim Erhitzen der Schleimsäure mit Phosphorchlorid und Zersetzen des gebildeten Chlorides mit Wasser wird Chlormuconsäure erhalten, deren Abkömmlinge von Marquardt, Delbrück und dem Vf. ausführlich untersucht worden sind.

Chlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$, wurde genau so dargestellt, wie Bode (Ann. Chem. Pharm. **132.** 95) beschreibt. Doch betrug die Ausbeute höchstens 25 p. c. Die Säure krystallisirt in langen weissen Nadeln, löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, in 19 Thln. kochendem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Sie ist zweibasisch. Beim Erhitzen entweichen Kohlensäure, Salzsäure, Wasser, ölförmige Stoffe und etwa 12 p. c. unveränderte Chlormuconsäure, und es bleibt ein der angewandten Säure gleiches Volum leichter Kohle als Rückstand. Ein Bromadditionsproduct lässt sich nicht erhalten. Mit weingeistigem Kali gekocht zersetzt sich die Chlormuconsäure sehr langsam. Es bildet sich Chlorkalium, Oxalsäure und Essigsäure. Die Zersetzung erfolgt also derart, dass Chlor in Form von Chlorwasserstoff herausgenommen wird; aber die Säure, welche normal entstehen müsste, nämlich $C_6H_6O_6$, spaltet sich unter dem Einfluss des Kalis und der hohen Temperatur in Oxalsäure und Essigsäure: $C_6H_6O_6 + 2\,H_2O = C_2H_2O_4 + 2\,C_2H_4O_2$.

Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$. Diese wurde schon von Bode (a. a. O.) u. Wichelhaus (Ann. Chem. Pharm. **135.** 250) aus der Chlormuconsäure dargestellt, aber

Muconsäure genannt, während sie in der vorliegenden Abhandlung als Hydromuconsäure aufgeführt und der Name Muconsäure einer 2 H weniger enthaltenden Säure beigelegt werden soll. Zu ihrer Darstellung wird Chlormuconsäure mit Wasser übergossen, Natriumamalgam in kleinen Portionen zugefügt, nach beendigter Reaction mit Schwefelsäure genau neutralisirt und auf ein kleines Volum eingedampft, wobei die grösste Menge Glaubersalz herauskrystallisirt; die noch heiss abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert, nach 24 Stunden die ausgeschiedene Hydromuconsäure abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und durch Schütteln mit Aether der Rest der Hydromuconsäure ausgezogen Es ist darauf zu achten, dass der Aether frei von Weingeist ist, widrigenfalls sich viel Hydromuconsäureäther, eine angenehme nach Pfeffermünzöl riechende Flüssigkeit, bildet, welcher nur langsam durch Kochen mit weingeistigem Kali zersetzt wird. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist die Hydromuconsäure rein. Sie besteht aus langen weissen Nadeln, die leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether löslich sind und bei 195° schmelzen. Die Säure ist zweibasisch. Nach Bode und Wichelhaus kann sie durch Aufnahme von Wasserstoff in Adipinsäure nicht übergeführt werden, was Marquardt (Ber. Chem. Ges. 2. 385) als unrichtig dargethan hat.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die vorige. Die Hydromuconsäure wurde in einem Kolben mit wenig Wasser übergossen und eine grosse Menge Natriumamalgam auf einmal hinzugesetzt; die Reaction trat sogleich unter starker Wärmeentwickelung ein. Sobald eine Erwärmung auf Zusatz neuer Quantitäten des Natriumamalgams nicht mehr bemerkbar war, wurde einige Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen, die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne gebracht, mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit weingeistfreiem Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Abdestilliren die Adipinsäure in federförmig gruppirten Nadeln, die auch aus weingeistiger Lösung in deutlichen Krystallen gewonnen wurde, aus heisser wässriger Lösung aber nur warzenförmig sich abschied. Der Schmelzpunkt lag zwischen 148 und 149°. Zur Vergleichung wurde nach Wislicenus die Adipinsäure aus β-Jodpropionsäure und molecularem Silber dargestellt (was nur gelingt, wenn beide vollkommen trocken sind und überschüssiges Silber angewendet wird) und bei sorgfältigster Vergleichung kein Unterschied zwischen beiden nach verschiedenen Methoden dargestellten Adipinsäuren gefunden. Durch Behandlung mit Brom liefert die Hydromuconsäure: *Bromhydromuconsäure*, $C_6H_7BrO_4,H_2O$, entsteht durch Behandeln von 1 Mol. Brom in heissem Wasser; weisse glänzende harte Prismen, Schmelzpunkt 183°, schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich. Durch Abdampfen der wässrigen Lösung im Wasserbade zersetzt sie sich unter Entwickelung von Bromwasserstoff; verliert erst etwas über 100° ihr Krystallwasser. Sie giebt mit frischgefälltem Silberoxyde das Brom als Bromsilber ab und geht in *Oxyhydromuconsäure*, $C_6H_8O_5$ über, welche sehr schwer in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 220° noch nicht schmelzen, in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Das Bariumsalz dieser Säure ist $C_6H_6O_5Ba,2\,H_2O$.

Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$, krystallisirt aus der Mutterlauge der Bromhydromuconsäure in bei 115—122° schmelzenden Nadeln und geht mit Silberoxyd sowie mit Barytwasser behandelt in *Dioxyadipinsäure*, $C_6H_{10}H_6$, über, deren Bariumsalz ein weisses krystallinisches, an der Luft zerfliessendes Pulver ist: $C_6H_8O_6Ba,4\,H_2O$, und bei 150° 2 Mol. Wasser abgiebt. (Ob die von Gal und Gay-Lussac erhaltene Dibromadipinsäure (Ztschr. f. Chem. 1870. 410) und die von denselben dargestellte Metadioxyadipinsäure mit den hier beschriebenen identisch sind, kann nicht entschieden werden.)

Tribromadipinsäure, $C_6H_7Br_3O_4$, entsteht durch Behandeln von Hydromuconsäure mit so viel Brom, bis keine Absorption mehr Statt findet, in der Wärme. Am Boden schied sich ein farbloses Oel ab, das in der Kälte dickflüssig und geruchlos war, in der Wärme sich verflüchtigte und einen pfefferähnlichen Geruch verbreitete. Die abgegossene wässrige Lösung setzte nach 24 Stunden Krystalle der Tribromadipinsäure ab, die Mutterlauge aber zersetzte sich bei weiterem Eindampfen und nahm dabei unter Entwickelung reichlicher Dämpfe von Bromwasserstoff eine tief gelbrothe Färbung an. Die Tribromadipinsäure besteht aus kleinen weissen Nadeln, die bei 177—180° ohne Zersetzung schmelzen.

Trioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_7$, wird aus der vorigen durch Behandlung mit Barytwasser erhalten. Ihr Bariumsalz ist ein weisses, leichtes Pulver, nicht ganz unlöslich in Weingeist, in Wasser leicht löslich und enthält 2 Mol. Wasser. Die freie Säure ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Beim Vermischen ihrer conc. wässrigen Lösung mit Weingeist und Benzol setzen sich beim langsamen Verdunsten prismatische Krystalle ab, die auf Platinblech mit leuchtender Flamme u. Hinterlassung von etwas Kohle verbrannten. Die weingeistige Lösung färbte sich beim Verdunsten roth, ohne Krystalle zu liefern, die wässrige Lösung wurde beim Abdampfen im Wasserbade gelbbraun und färbte die Haut intensiv gelb. Silberlösung brachte in der wässrigen Lösung der Säure einen Niederschlag hervor.

Tetrabromadipinsäure, $C_6H_6Br_4O_4$, wurde in geringer Menge bei 7stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol. Hydromuconsäure mit 3 Mol. Brom und Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhalten. Die Röhren, in welchen nach dem Erkalten die Tetrabromadipinsäure herauskrystallisirt war, entwickelten beim Oeffnen mit Heftigkeit Kohlensäure und die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser das schon mehrere Mal beobachtete scharf riechende Oel ab. Die Tetrabromadipinsäure löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, zersetzt sich aber bei anhaltendem Kochen mit Weingeist unter Bildung einer flüchtigen, ätherartig riechenden Verbindung; sie schmilzt bei 210—211° unter Schwärzung und verbrennt auf dem Platinbleche ohne Rückstand. In der wässrigen Lösung bringt salpeters. Silber keinen Niederschlag hervor und nach Zusatz von Salpetersäure entsteht beim Kochen nur eine geringe Trübung von Bromsilber; auch Natriumamalgam wirkt auf die weingeistige Lösung nur träge ein.

Eine *Dibromadipinsäure*, die von der oben beschriebenen abweicht, hat LIMPRICHT bei der Behandlung der Lösung der Hydromuconsäure in Eisessig mit Brom erhalten. Sie bildet kleine weisse, warzig vereinigte Nadeln, löst sich in Weingeist, Aether und heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser. Im Haarröhrchen erhitzt schmilzt sie bei 190° und zersetzt sich bei derselben Temperatur unter plötzlichem Aufkochen und Braunfärbung. Es wurde übrigens bei Krystallen von anderer Darstellung der Schmelzpunkt schon bei 175° und das plötzliche Aufkochen bei 185° beobachtet. Die wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber sogleich einen starken Niederschlag von Bromsilber, jedoch wird das Brom auch bei längerem Kochen nicht vollständig gefällt. Das Bariumsalz krystallisirt undeutlich mit 1 Mol. H_2O. Mit Wasser und Natriumamalgam erwärmt giebt diese Dibromadipinsäure Hydromuconsäure und ihre wässrige Lösung liefert mit feuchtem Silberoxyde unter Abscheidung alles Broms Muconsäure:

$$C_6H_8Br_2O_4 + Ag_2O = 2\,AgBr + H_2O + \underset{\text{Muconsäure.}}{C_6H_6O_4}$$

(Wahrscheinlich ist die von ADOR erhaltene Säure $C_6H_8Br_2O_4$, Ber. chem. Ges. 4. 627, mit der eben beschriebenen identisch.)

Muconsäure, $C_6H_6O_4$. Diesen Namen haben die Vff. gewählt, um an die von KEKULÉ entdeckte Aconsäure $C_5H_4O_4$, zu erinnern, mit welcher sie wahrscheinlich homolog ist. In die heisse wässrige Lösung der Dibromadipinsäure wird so lange Silberoxyd eingetragen, bis die braunschwarze Farbe desselben noch verschwindet, dann filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber befreit und im Wasserbade concentrirt. Zuweilen bald nach dem Erkalten, in der Regel aber erst bei längerem Stehen, setzt sich die Mucons. in grossen Krystallen ab, die oft sogleich vollkommen rein sind. Aus der Mutterlauge werden durch Eindampfen und Stehenlassen noch mehrere Krystallisationen gewonnen, die aber zuletzt immer mehr gefärbt erscheinen und durch rasches Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt werden müssen. Bei einem quantitativ ausgeführten Versuche gaben 300 Grm. Schleimsäure schliesslich 16 Grm. Muconsäure. Die Muconsäure bildet grosse farblose flächenreiche Krystalle, die dem monoklinen Systeme anzugehören scheinen und sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt in der Regel etwas über 100°, er wurde jedoch bei einigen Krystallisationen niedriger, bei anderen höher liegend (bei 125°) gefunden, ohne dass damit Abweichungen in der Krystallform oder Zusammensetzung verbunden waren. Die Säure ist einbasisch.

Ihr Bariumsalz ist $(C_6H_5\Theta_4)_2Ba, 4H_2\Theta$. Längere Zeit auf 100° erhitzt zersetzt sich die Säure unter Kohlensäureentwickelung; beim Kochen mit Barytwasser giebt sie Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine vierte Säure, deren Zusammensetzung noch nicht feststeht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier 2 Metamorphosen nebeneinander verlaufen:

$$\underset{\text{Mucons.}}{C_6H_6\Theta_4} + 2H_2\Theta = \underset{\text{Bernsteins.}}{C_4H_6\Theta_4} + \underset{\text{Essigs.}}{C_2H_4\Theta_2}$$

$$\underset{\text{Mucons.}}{C_6H_6\Theta_4} + H_2\Theta = C\Theta_2 + \underset{\text{Säure (?).}}{C_5H_8\Theta_3}$$

II. *Pyroschleimsäure*, $C_5H_4\Theta_3$. Diese wurde aus *Furfurol*, welches nach SCHWANERT's Vorschrift (Ann. Chem. Pharm. **116**. 257) aus Kleie mit Schwefelsäure gewonnen war, dargestellt, indem man dasselbe mit weingeistigem Kali erhitzte. Die zur Zersetzung benutzte Lösung des weingeistigen Kalis muss mittlere Concentration besitzen. Man probirt sie, indem etwa 5 Grm. in einem Kölbchen mit dem gleichen Volumen Furfurol vermischt werden. Bei richtiger Concentration erwärmt sich die Mischung sogleich stark und setzt nach einigen Minuten Blättchen von pyroschleimsaurem Kalium in solcher Menge ab, dass die Masse erstarrt; ist sie zu concentrirt, so tritt so heftige Reaction ein, dass ein Theil der Mischung aus dem Kölbchen herausgeschleudert wird; ist sie zu verdünnt, so ist die Erwärmung unbedeutend und die Abscheidung des pyroschleimsauren Kaliums erfolgt sehr langsam. Damit die Erhitzung nicht zu stark wird, darf man auch nicht mehr als höchstens 25 Grm. Furfurol auf einmal mit dem gleichen Volumen der Kalilösung vermischen. Nach einigen Stunden, wenn vollständige Erkaltung eingetreten ist, schüttelt man zur Entfernung des Furfuralkoholes so lange mit erneuten Mengen Aether, bis die Blättchen des pyroschleimsauren Kaliums nur noch schwach gelb gefärbt sind, löst diese in wenig Wasser, filtrirt von etwas ungelöst bleibendem Harze ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Nach 24 Stunden hat sich eine grosse Menge Pyroschleimsäure abgeschieden, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird; die in der Chlorkalium enthaltenden Mutterlauge noch befindliche Pyroschleimsäure wird am vortheilhaftesten durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. — Der mit Aether ausgezogene Furfuralkohol ist noch mit Furfurol gemengt, welches sich der Einwirkung des weingeistigen Kalis entzogen hat. Man destillirt zuerst im Wasserbade den Aether ab, vermischt darauf den Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser und destillirt so lange über freiem Feuer, als das Destillat auf Zusatz von Ammoniak durch Ausscheidung von *Furfuramid* sich noch trübt. — Auf welche Weise der im Rückstande bleibende Furfuralkohol zu reinigen ist, soll später beschrieben werden. Die Pyroschleimsäure wird beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 140° vollständig in eine schwarze theerige Masse verwandelt; WICHELHAUS (Ann. Chem. Pharm. **152**. 274) erhielt dasselbe Resultat. Bei der Behandlung mit Phosphorchlorid wurden wenig befriedigende Resultate erhalten. Durch Destillation mit stärkeren Basen erhält man nach ROHDE (C.-Bl. 1870. 131)

Tetraphenol, nach $C_5H_4\Theta_3 = C\Theta_2 + C_4H_4\Theta$. LIMPRICHT erhielt es durch Erhitzen von pyroschleimsaurem Barium mit etwas Natronkalk. Das Tetraphenol, $C_4H_4\Theta$, ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 32° siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell verdunstet, weshalb bei allen Destillationen die Vorlagen mit gut wirkenden Kältemischungen umgeben sein müssen. Lässt man am Glasstabe einen Tropfen verdunsten, so krystallisirt ein Theil; das in einem Röhrchen befindliche Tetraphenol zeigte jedoch nur an den Wänden Anfänge der Krystallisation, als es in eine aus Schnee und salpetersaurem Ammonium bereitete Kältemischung gestellt wurde. In Wasser ist es nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich. Es wird von Alkalien nicht verändert, giebt in weingeistiger Lösung mit Bleizucker und Silberlösung auch nach Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid keine Färbung, entwickelt mit Natrium oder Kalium nicht Wasserstoff, wird auch nicht verändert, wenn in die ätherische, Natriumstücke enthaltende Lösung Kohlensäure geleitet wird, oder wenn man es mit Natrium in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohre auf 100° erhitzt. Es bleibt unverändert, wenn die weingeistige Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird u. geht mit sauren schwefligsauren Alkalien keine Verbindung ein. Von Säuren wird es sehr leicht unter Abscheidung des sogenannten *Pyrrolroths* zersetzt; mit conc. Salz-

säure geschüttelt geht die Einwirkung explosionsartig vor sich, beim vorsichtigen Schichten mit verdünnterer Säure scheidet sich allmälig das Pyrrolroth als hellbraunes, leichtes, schwer verbrennliches Pulver ab Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_{12}H_{10}O_2$ übereinstimmen, woraus folgt, dass es aus dem Tetraphenol durch Abscheidung von Wasser entsteht.

Das pyroschleimsaure Barium giebt bei der Destillation mit Eisenpulver nicht, wie man erwartet, den Kohlenwasserstoff C_4H_4, sondern nur Tetraphenol.

Die *Einwirkung von Brom auf Pyroschleimsäure* ist von Limpricht in Gemeinschaft mit Lessing und Delbrück ausführlicher untersucht worden, worüber schon eine vorläufige Notiz (Ztschr. f. Chem. 1869. 599) vorliegt; doch befinden sich daselbst einige Angaben, die durch die vorliegenden Versuche berichtigt werden. Schmelz und Beilstein haben (C.-Bl. 1865. 566) schon über denselben Gegenstand gearbeitet und *Mucobromsäure*, $C_4H_2Br_2O_3$, erhalten, deren Zersetzungsproducte mit Baryt und Silberoxyd sie darstellten.

Die Vff. haben zuvörderst die Reaction von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Pyroschleimsäure genauer untersucht. Die Zersetzung scheint nach der Gleichung:

$$C_5H_4O_3 + 2H_2O + 4Br = C_4H_4O_3 + CO_2 + 4HBr$$

vor sich zu gehen. Zur Gewinnung der Verbindung $C_4H_4O_3$ wird die wässrige bromwasserstoffhaltige (nicht eingedampfte) Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether zum grössten Theile durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Oder es wird zuerst mit frisch gefälltem Silberoxyde die Bromwasserstoffsäure und aus dem Filtrate mit Schwefelwasserstoff etwas gelöstes Silber entfernt, dann mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung, wie vorhin angegeben, behandelt. In beiden Fällen bleibt ein hellgelb gefärbter Syrup zurück, der nach 8—14 tägigem Stehen über Schwefelsäure durch Abscheidung kleiner Krystallwarzen erstarrt. Wenn die mit Silberoxyd von der Bromwasserstoffsäure befreite Lösung im Wasserbade eingedampft wird, so bleibt dieselbe Verbindung nur viel brauner gefärbt zurück. Die Trennung der Krystalle vom Syrup ist äusserst mühsam, weil beide dieselbe Löslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether besitzen. Die krystallinisch erstarrte Masse wird mit wenig kaltem Wasser angerührt und das Gelöste rasch von den Krystallen abtropfen gelassen; die Krystalle werden darauf zwischen Papier gepresst, in wenig Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Verdunsten über Schwefelsäure wieder gewonnen. Dieselbe Operation muss in der Regel noch einmal mit ihnen vorgenommen werden

Die *Verbindung* $C_4H_4O_3$ ist weiss, reagirt sauer, bildet keine deutlichen Krystalle, sondern die conc. wässrige Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer weichen Krystallmasse. Ihr Schmelzpunkt muss sehr niedrig liegen, konnte aber nicht bestimmt werden; schon unter 100° färbt sie sich braun und stösst Dämpfe aus. Ihre Lösung färbt sich mit überschüssigen Alkalien gelb. Die Verbindung $C_4H_4O_3$ scheint der *Aldehyd der Fumarsäure* zu sein: in der That erhielt man beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd eine derselben ähnliche Säure. Doch war dies nicht mit Sicherheit festzustellen. Mit überschüssigem Barytwasser versetzt giebt die Verbindung einen gelblichen Niederschlag*, dessen Barytbestimmung mit der Formel $(C_4H_3O_3)_2Ba$ ziemlich übereinstimmt; wahrcheinlich dasselbe Salz wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung mit Barytwasser nicht vollständig neutralisirt und dann mit Alkohol versetzt. Dieses Bariumsalz giebt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wiederum die Verbindung $C_4H_4O_3$. Durch Behandlung mit Natriumamalgam erhielt man aus der Verbindung $C_4H_4O_3$ zwei Producte, deren Analysen Zahlen für die Formeln $C_8H_{10}O_5$ und $C_4H_6O_2$ gaben, so dass wahrscheinlich folgende Reactionen Statt finden:

$$2C_4H_4O_3 + 4H = C_8H_{10}O_5 + H_2O$$
$$C_4H_4O_3 + 4H = C_4H_6O_2 + H_2O.$$

Wenn man nach der Behandlung von Pyroschleimsäure mit 2 Mol. Brom nicht, wie oben angegeben, behufs der Gewinnung der Verbindung $C_4H_4O_3$ die entstandene

* Denselben Niederschlag erhält man auch, wenn man die Pyroschleimsäure mit Bleisuperoxyd oder Chromsäuremischung behandelt und dann die Lösung mit Barytwasser versetzt, so dass jedenfalls auch auf diesem Wege aus der Pyroschleimsäure die Verbindung $C_4H_4O_3$ entsteht.

Bromwasserstoffsäure zuerst beseitigt, sondern die Lösung gleich im Wasserbade eindampft, so erhält man *Fumarsäure*, deren Entstehung aus der Pyroschleimsäure, unter den genannten Umständen, sich leicht erklärt, wenn die Verbindung $C_4H_4O_2$ wirklich der Aldehyd der Fumarsäure ist. (Die frühere Annahme LIMPRICHT's, dass bei der Einwirkung von Brom auf Pyroschleimsäure zuerst Maleïnsäure entstehe, die dann durch den Einfluss von Bromwasserstoffsäure in der Wärme in Fumarsäure verwandelt werde, hat sich also nicht bestätigt.)

Die Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Pyroschleimsäure verläuft auch, wie LESSING ermittelt hat, unter nicht sicher festzustellenden Verhältnissen anders, indem man eine gut krystallisirende Verbindung $C_4H_3BrO_2$ erhält nach:

$$C_5H_4O_3 + H_2O + 4Br = C_4H_3BrO_2 + CO_2 + 3HBr.$$

Bei folgendem Verfahren wurde sie einige Male erhalten: Die Pyroschleimsäure wurde mit dem gleichen Vol. Wasser (oder etwas mehr) übergossen und unter äusserer Abkühlung und starkem Schütteln die berechnete Menge Brom hinzugesetzt. Die Pyroschleimsäure löste sich rasch u. auch die Farbe des Broms verschwand sogleich unter Kohlensäureentwickelung und Abscheidung einer geringen Menge eines gelblichen Oeles. Nach einigen Augenblicken trat Erwärmung ein und als jetzt mit einem starken Strahle eiskalten Wassers gekühlt wurde, erstarrte die Flüssigkeit durch Abscheidung weisser Krystalle. Bei der Destillation aus einer Retorte verflüchtigten sie sich mit den ersten Wasserdämpfen und bekleideten die Wände der Vorlage mit einer durchscheinenden Schicht, den Eisblumen der gefrorenen Fensterscheiben ähnlich. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser auf ein Filter gespült und zwischen Papier und über Schwefelsäure getrocknet. Es sind vollkommen weisse, federbartartig zusammengewachsene Nadeln, die campherähnlich riechen, bei 84° schmelzen und sich leicht verflüchtigen, in kaltem und heissem Wasser sich nicht lösen, auf letzterem schmelzen und als Oelschicht schwimmen, in Weingeist und Aether sich leicht lösen. Bei mehrtägiger Behandlung der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam wird alles Brom in Bromnatrium verwandelt. Dabei erhält man durch Destillation eine *Verbindung* $C_4H_4O_2$, welche eine wasserhelle, das Licht stark brechende, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit bildet, die in Wasser untersinkt ohne sich zu lösen, in Weingeist und Aether leicht löslich ist, mit stark russender Flamme brennt und sich leicht verflüchtigt; von conc. Salzsäure wird sie nicht verändert, mit Alkalien geht sie keine Verbindung ein, auch nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Die Vff. haben ferner die Reaction von überschüssigem Brom auf Pyroschleimsäure studirt. Hierbei entsteht als einziges Product *Mucobromsäure*, $C_4H_2Br_2O_3$ nach

$$C_5H_4O_3 + 2H_2O + 8Br = C_4H_2Br_2O_3 + CO_2 + 6HBr,$$

jedenfalls dadurch, dass sich zuerst $C_4H_4O_3$ und aus dieser dann durch Substitution $C_4H_2Br_2O_3$ bildet (vgl. oben SCHMELZ und BEILSTEIN). Die Mucobromsäure krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen, aus stark (bromwasserstoff-) saurer Lösung zuweilen in grossen rhombischen Tafeln, löst sich leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser und schmilzt zwischen 120 u. 130°

DELBRÜCK hat die Muconsäure mit 3 Mol. Brom in Röhren auf 120—130° erhitzt. Nach 3—4 Stunden war die Farbe des Broms verschwunden, ein Oel hatte sich am Boden abgeschieden und die Röhren zeigten beim Oeffnen starken Druck, von entweichender Kohlensäure herrührend. Die wässrige, vom Oel abgegossene Lösung setzte nach dem Abdampfen schwer lösliche Blätter ab, Tetrabrombuttersäure (?), $C_4H_4Br_4O_2$, und die Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen Krystallwarzen, Dibromfumarsäure(?), $C_4H_2Br_2O_4$; das Oel war ein Gemenge von Tribromäthylenbromid und Perbromäthylenbromid.

Dibromfumarsäure (?), $C_4H_2Br_2O_4$, konnte schwer rein erhalten werden. Ihre Krystalle schmelzen bei 108—120°; längere Zeit in einem Strome trockner Kohlensäure auf 100—105 erhitzt geben sie ein Sublimat, welches wahrscheinlich das *Anhydrid der Dibromfumarsäure* ist. Die Dibromfumarsäure ist isomer mit der von KEKULÉ (Lehrb. 2. 317) beschriebenen Dibrommaleïnsäure.

Tetrabrombuttersäure (?), $C_4H_4Br_4O_2$ bildet monokline Tafeln, die bei 115° schmelzen, in kaltem Wasser löslich sind, in kochendem erst schmelzen und dann

sich langsam auflösen. Sie reagirt stark sauer. Aus der vorigen Säure konnte sie durch Einwirkung von Bromwasserstoff nach:

$$C_4H_2Br_2O_4 + 6\,HBr = C_4H_4Br_4O_2 + 2\,H_2O + 4\,Br$$

entstanden sein.

Dibromäthylenbromid, C_2HBr_5 (Lennox, C.-Bl. 1862. 629; Reboul, C.-Bl. 1862. 510), entsteht, wie oben erwähnt, neben den beiden letztgenannten Säuren bei der Einwirkung von Brom auf Mucobromsäure in Form eines Oeles, welches nach dem Waschen mit Soda, Wasser und Alkohol in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht werden konnte: Farblose, zerbrechliche lange Nadeln, häufig concentrisch gruppirt, die bei 50—52° schmelzen. Durch Erwärmen mit weingeistigem Kali giebt die Verbindung den Bromkohlenstoff C_2Br_4 in bei 50° schmelzenden dünnen Tafeln.

Perbromäthylenbromid, C_2Br_6, ebenfalls bei der genannten Reaction entstehend, krystallisirt in dicken farblosen Prismen, die sich beim Kochen mit Weingeist nicht lösen. Die beiden letztgenannten Verbindungen bilden sich aus der Mucobromsäure wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

$$C_4H_2Br_2O_3 + H_2O + Br_6 = 2\,CO_2 + C_2HBr_5 + 3\,HBr.$$
$$C_2HBr_5 + Br_2 = C_2Br_6 + HBr.$$

III. *Isopyroschleimsäure*, $C_5H_4O_3$. — Diese entsteht, wie oben erwähnt, neben der Pyroschleimsäure bei der trocknen Destillation der Schleimsäure und ist von Rohde genauer untersucht worden. Sie sublimirt in zarten weissen Krystallblättchen, die beim Stehen an der Luft sich gelb färben, bei 70° erweichen, bei 82° vollkommen geschmolzen sind und schon unter 100° sich verflüchtigen. In Wasser, Weingeist u. Aether ist sie äusserst leicht löslich, die wässrige Lösung reagirt sauer und zersetzt langsam kohlensaure Salze; durch Alkalien wird sie gebräunt, mit überschüssigem Barytwasser bringt sie einen voluminösen Niederschlag hervor und beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit roth. Ihr Barytsalz scheint die Formel $(C_5H_3O_3)Ba$ zu haben, wonach die Säure einbasisch ist. Silbersalz bringt in der mit wenig Ammoniak versetzten Lösung der Säure einen weissen, unmittelbar darauf schwarz werdenden Niederschlag hervor. Eisenchlorid erzeugt auch in verdünnten Lösungen der Säure eine tiefgrüne Färbung, welche beim Kochen in Rothbraun übergeht; in Pyroschleimsäure bringt Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag hervor. Brom wird von der wässrigen Lösung der Säure schnell unter geringer Erwärmung aufgenommen und sehr bald scheidet sich ein Oel ab; fährt man mit Zusatz des Broms unter geringer Erwärmung fort, so bilden sich gelbliche Krystallblättchen in geringer Menge. Diese sind unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in warmem Alkohol u. Aether und mit dunkelrother Farbe in Alkalien, schmelzen noch nicht bei 220° und liefern bei der Analyse C = 17,8 p. c., H = 0,4, Br = 74,6 p. c. Aus der von diesen Krystallen getrennten Flüssigkeit setzt sich beim Eindampfen Mucobromsäure ab, also dieselbe Verbindung, die bei gleicher Behandlung aus der Pyroschleimsäure entsteht.

IV. *Furfuralkohol*. — Der rohe Furfuralkohol wird, wie oben erwähnt, bei der Darstellung der Pyroschleimsäure aus Furfuralkohol erhalten. Bei der Reindarstellung zeigte sich, dass er bei Destillation zum grössten Theile zersetzt (verharzt) wird, indem sich mehrere Moleküle unter Austritt von Wasser mit diesem neu gebildeten Wasser aneinander lagern. Einmal erhielt man bei der Destillation bei Luftzutritt eine zwischen 170 und 180° übergehende wasserhelle Flüssigkeit, welche sich durch die Analyse als nur wenig Wasser enthaltender Furfuralkohol, $C_5H_6O_2$, erwies. Derselbe war in Alkohol und Aether leicht und in etwa 20 Thln. Wasser löslich. Säuren zersetzten ihn augenblicklich unter Abscheidung rother harziger Substanzen (Pyrrolroth). Conc. Salzsäure wirkte explosionsartig darauf ein.

Bei der Gewinnung des Furfuralkohols durch Destillation blieb als Rückstand ein bräunliches Oel von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_5$, welches aus dem Furfuralkohol nach

$$3\,(C_5H_6O_2) - H_2O = C_{15}H_{16}O_5$$

entstanden war. Ein im Wasserstoffstrome zwischen 180—205° destillirter Furfur-

alkohol ergab ein Product von der Zusammensetzung $3(C_5H_6O_2), 2H_2O$. Dieser wasserhaltige Furfuralkohol zersetzte sich mit gepulvertem Kalihydrate heftig, unter Entstehung von Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure. (Ann. Chem. Pharm. **165**. 253.)

Technische Notizen.

Härten des Werkzeugstahles. Im Bezirke der königl. preuss. Bergwerksdirection zu Saarbrücken sind in den Schmieden und Reparaturwerkstätten zwei von dem Chemiker KULICKE in Berlin (nicht patentirt) erworbene Geheimmittel in Gebrauch gekommen, welche sich sehr gut bewähren. Das eine Mittel dient zur Wiederherstellung verdorbenen, beziehungsweise verbrannten Stahles und hat folgende Zusammensetzung: 12 Loth Weinsäure, 60 Loth Leberthran, 4 Loth Kohlepulver, 16 Loth Beinschwarz, 20 Loth Rindstalg, 10 Loth Kaliumeisencyanür und 6 Loth gebranntes Hirschhorn. Diese Ingredienzen bilden, gepulvert und gemischt, eine schwarze teigartige Masse, welche in einer Büchse neben dem Schmiedeherde aufbewahrt wird. Der verdorbene Stahl wird kirschrothglühend gemacht, auf dem Ambos etwas ausgeschmiedet, in das Mittel eingetaucht und sodann in Wasser vollständig abgekühlt. Diese Manipulation genügt, um verdorbenen Stahl wieder so umzuwandeln, dass er alle Eigenschaften eines brauchbaren Stahles besitzt, wie die zahlreichen Versuche in der Centralschmiede zu Louisenthal unzweifelhaft bewiesen haben. Das Kulicke'sche Mittel liefert einen ausgezeichnet harten Werkzeugstahl, weshalb es auch mit Vortheil zur Härtung weicherer, beziehungsweise durch den Gebrauch weich gewordener Stahlsorten angewendet wird. In der Centralschmiede werden beispielsweise die Stahlmeissel und Sägeblätter mit dem Mittel gehärtet, wobei dasselbe Verfahren angewendet wird, wie bei dem verdorbenen Stahle. Das Mittel entspricht nach den zweijährigen Erfahrungen der Centralschmiede vollkommen seinem Zwecke und ist besonders für grössere Werkstätten, bei welchen ein bedeutender Consum an Werkzeugstahl stattfindet, empfehlenswerth. Es stellt sich aber allerdings in der Beschaffung seiner Bestandtheile etwas theuer. — Das zweite Mittel des Chemikers KULICKE dient zum Härten von weichem Gusseisen und besteht aus Urin (10 Eimer), Schlämmkreide (5 Pfd.) und Kochsalz (4 Pfd.) Weiches Gusseisen in rothglühendem Zustande in das Mittel eingetaucht und dann abgekühlt, verwandelt sich an der Oberfläche in Hartguss. Es hat bisher nur zum Härten kleinerer Gegenstände aus Gusseisen, wie z. B. Radbüchsen, Lagerschalen etc. Anwendung gefunden. Bei einem grösseren Versuche in der Centralschmiede entwickelten sich übelriechende Gase in solchem Maasse, dass den Arbeitern der Aufenthalt in der Werkstatt unmöglich wurde. Da die Versuche mit dem letzteren Mittel nur vereinzelt dastehen, lässt sich über seine Bedeutung noch kein festes Urtheil abgeben. (Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1872. 352.)

Gasbereitung aus Petroleumäther. Die chem. Fabrik Eisenbüttel in Braunschweig macht auf diesen Gegenstand wiederholt aufmerksam. Die dazu dienenden transportablen Apparate (ursprünglich amerik. Patent) sind in neuester Zeit in Deutschland vervollkommnet worden und die genannte Fabrik empfiehlt dieselben nach ihren eigenen Erfahrungen aufs Wärmste. Die Apparate sind leicht u. sicher zu handhaben, sind einfach u. billig, erzeugen ein Gas von hoher Leuchtkraft, brauchen keinen besonderen Wärter u. erfordern wenig Zeit zur Bedienung; die Betriebskosten sind sehr gering. Die Gaserzeugung geschieht ganz auf kaltem Wege ohne Feuer, daher die gänzliche Gefahrlosigkeit, welche auch alle mit dem Apparate bekannten Feuerversicherungs-Gesellschaften anerkennen, so dass sie eine Erhöhung der Prämien nicht verlangen. Polizeiliche Genehmigung zur Aufstellung der Apparate ist nicht nöthig. Eine Hauptbedingung für eine dauernd gleichmässige Leistung ist allerdings die gute Qualität des Petroleumäthers und hat daher die Fabrik Eisenbüttel besondere Einrichtungen zur Herstellung eines zweckentsprechenden leichtflüssigen Aethers, welcher stets am Lager ist, getroffen. Der Apparat complet, excl. Röhrenleitung, kostet:

Nr. 1 für 10—15 Flammen	Thlr. 132	Nr. 5 für 45— 60 Flammen	Thlr. 275
Nr. 2 für 15—25 Flammen	Thlr. 175	Nr. 6 für 60— 80 Flammen	Thlr. 330
Nr. 3 für 25—35 Flammen	Thlr. 220	Nr. 7 für 80—110 Flammen	Thlr. 320
Nr. 4 für 35—45 Flammen	Thlr. 250	Nr. 8 für 110—150 Flammen	Thlr. 500.

Ausser in der Gummiwaaren-Industrie findet die grosse Lösungsfähigkeit der *Petroleum-Benzine* in der Textilindustrie vielfach Verwendung. So namentlich in grossem Maassstabe zur Entfettung von Stoffen, Wolle etc.: auch hierfür fertigt die Fabrik Eisenbüttel eine besondere, nicht zu leichtflüchtige, jedoch völlig rückstandfreie Sorte, deren Anwendung erheblich weniger Verlust bringt als die seither angewandten leichteren Benzine. (Circular d. chem. Fabrik Eisenbüttel.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 24. **Chemisches Central-Blatt.** 11. Juni 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg., der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Hornstein, Ueber die *Abhängigkeit der täglichen Variation des Barometerstandes von der Rotation der Sonne.* (Wien. Anz. 1873. 63.)

Stefan, Boltzmann und **Romich**, Ueber die *Dielektricitätsconstanten von Isolatoren.* (Wien. Anz. 1873. 56.)

A. v. Waltenhofen, Ueber ein *allgemeines Theorem zur Berechnung der Wirkung magnetisirender Spiralen.* In einer bereits zum Drucke vorbereiteten Abhandlung, welche demnächst erscheinen soll, hat Vf. durch Rechnung folgenden Satz nachgewiesen: „Die magnetisirende Kraft einer Spirale ist proportional dem Producte der Stromstärke mit der Summe der Cosinusse aller Winkel, welche die von je einem Punkte jeder Windung zu den Endpunkten der Axe des magnetisirten Stabes gezogenen Geraden mit derselben einschliessen.“ Dieser theoretische Lehrsatz bestätigt und erklärt die Resultate der Experimentaluntersuchungen von Lenz und Jacobi über die Abhängigkeit des Elektromagnetismus von der Anzahl, Weite und Anordnung der Drahtwindungen und ist in Uebereinstimmung mit Versuchen des Vf's., die er in dieser Beziehung nachgerechnet hat. Das Theorem setzt voraus, dass die angewendeten Ströme die Grenzen nicht überschreiten, innerhalb welcher das Proportionalitätsgesetz zwischen Elektromagnetismus und Stromstärke Geltung hat u. dass die Axe des Stabes in der Axenrichtung der Spirale liege. (Wien. Anz. 1873. 51 u. 64.)

3. Anorganische Chemie.

W. Skey, Neues Verfahren zur *Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.* Man nimmt Stückchen von Bleiglanz und granulirtes Zink in ungefähr gleichen Gewichtsmengen, vermischt sie gut miteinander, bringt sie in einen Gasentwickelungsapparat und giesst Salzsäure, die mit Wasser verdünnt ist (etwa im Verhältnisse von 1 : 20), darauf. Es entwickelt sich dann sofort Schwefelwasserstoffgas — zwischen den Zink- und den Bleiglanzstückchen tritt eine galvanische Spannung ein, die Salzsäure wird zersetzt und das Chlor derselben verbindet sich mit dem Zink, der Wasserstoff dagegen mit dem Schwefel des Bleiglanzes — und die Entwickelung desselben schreitet kräftig und gleichmässig fort und dauert so lange, als noch Zink und Bleiglanz in erheblicher Menge vorhanden sind. Das entwickelte Schwefelwasserstoffgas enthält ein wenig Wasserstoffgas und Spuren von Salzsäuregas. Das erstere ist für alle gewöhnlichen Anwendungen ohne Nachtheil; das letztere kann man leicht entfernen, indem man das Gas durch etwas kohlensauren Kalk leitet. Wenn man so viel Gas entwickelt hat als man braucht, kann man die Flüssigkeit von dem übrig gebliebenen Gemische von Bleiglanz und Zink abgiessen und dasselbe mit Wasser abspülen, worauf der Apparat für eine spätere Benutzung bei Seite gestellt wird. Wenn man aber oft Schwefelwasserstoffgas braucht, so kann man einen Apparat (von bekannter

Construction) anwenden, in welchem die saure Flüssigkeit von dem Bleiglanze und Zink weggedrängt wird, wenn man die Gasableitungsröhre schliesst, und wieder zu diesen Stoffen hinzutritt, wenn man die Röhre wieder öffnet. Besser ist es aber in diesem Falle, das Zink und den Bleiglanz in grösseren Stücken anzuwenden und dieselben an Drähten, welche durch den Kork des Entwickelungsgefässes hindurch gehen, zu befestigen, so dass sie sich nicht direct berühren. Soll sich Schwefelwasserstoffgas entwickeln, so setzt man die Drähte ausserhalb des Gefässes durch eine Klemmschraube mit einander in Berührung; soll die Entwickelung aufhören, so hebt man die Berührung der Drähte wieder auf. Bei dieser Anordnung muss das Zink amalgamirt werden. Skey empfiehlt dieses Verfahren als sehr einfach, wohlfeil und schnell zum Ziele führend. Statt des Bleiglanzes kann man auch andere Schwefelmetalle, welche die Elektricität leiten, anwenden; der Bleiglanz eignet sich aber am besten für dieses Verfahren. Dass manche Sorten von Schwefeleisen reichlicher Schwefelwasserstoff entwickeln als andere, rührt nach Skey davon her, dass sie freies Eisen enthalten, welches mit dem Schwefeleisen in galvanische Spannung tritt. (Polyt. C.-Bl. **27**. 593.)

v. Schrötter, Weitere Mittheilungen über die *Bearbeitung der Tellurerze von Nagyág* (vergl. C.-Bl. 1872. 434. 531.) Vf. bemerkt zuvörderst in Bezug auf seine früheren Angaben, dass er es später zweckmässiger gefunden habe, das Gold statt mit Eisenvitriol aus der Lösung, die bei Behandlung der Schliche mit Königswasser erhalten wird, zu fällen, hierzu eine organische Substanz, am besten Oxalsäure oder Glycerin, anzuwenden. Das nachher gefällte Tellur ist so weit leichter zu reinigen, auch entfällt bei dieser Methode die bei Anwendung des Eisenvitrioles nothwendige Trennung des Goldes von dem stets mit abgeschiedenem Tellur. Eine weitere von dem Vf. beobachtete Thatsache ist die, dass das Selen, welches in den genannten Tellurerzen in weit grösserer Menge enthalten ist, als man bisher annahm, stets zuerst vor Tellur durch gasförmige schweflige Säure gefällt wird, so dass die ersten Partieen des Niederschlages alles Selen neben einer verhältnissmässig geringen Menge von Tellur enthalten. Die Trennung beider geschieht dann leicht durch Behandlung mit Salpetersäure und Destillation des Filtrates von der unlöslich gewordenen tellurigen Säure. Bei der Fällung des Tellurs durch gasförmige schweflige Säure aus einer conc. Lösung tritt, wie Vf. weiter beobachtete, ein Moment ein, in welchem kein Tellur mehr gefällt wird, obwohl noch genug davon in der Flüssigkeit enthalten ist, man mag mit dem Einleiten der Säure in die Flüssigkeit fortfahren und diese auch erwärmen. Erst durch Zusatz von Wasser fällt das Tellur und zwar, wenn hinreichend viel schweflige Säure von der Flüssigkeit absorbirt war, vollständig. In der That ist, wie aus der vom Vf. gegebenen Erklärung dieser Erscheinung folgt, aus einer mit Hydrochlor gesättigten Tellurlösung dieses überhaupt durch schweflige Säure nicht fällbar. Endlich wird die neuerdings bei Gelegenheit der vorstehenden Arbeit gemachte Beobachtung der Bildung von nicht unbeträchtlichen Mengen von Schwefelsäure bei der Verbrennung des Schwefels in atmosphärischer Luft besprochen, während selbst in den neuesten Handbüchern der Chemie noch immer gelehrt wird, dass dabei nur schweflige Säure entstehe, und doch auch in den Schwefelsäure-Fabriken längst das Auftreten von Schwefelsäure in den Röhren, die zu den Bleikammern führen, beobachtet wurde. (Wien. Anz. 1873. 57.)

L. A. Buchner, Ueber die *Löslichkeit der arsenigen Säure* in Wasser. Vf. theilt Versuche mit, aus denen sich Folgendes ergiebt: 1 Thl. krystallisirter Säure löst sich in ungefähr 355 Thln. Wasser von 15° bei eintägiger Berührung; 1 Thl. amorpher Säure braucht bei gleicher Behandlung nahezu 108 Thle. Wasser zur Lösung; 1 Thl. krystallisirter Säure ist gelöst in ungefähr 46 Thln. Wasser, wenn die Lösung in der Siedehitze bereitet u. dann 24 Stunden lang einer Temperatur von 15° überlassen wurde; 1 Thl. der amorphen Säure bleibt, auf dieselbe Weise behandelt, in nahezu 30 Thln. Wasser gelöst. (N. Rep. Pharm. **22**. 265.)

E. N. Horsford, Ueber die *Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd durch Eisenphosphat.* Vf. fand, dass ein ätherischer chlorophyllhaltiger Auszug von grünen Blättern, der durch Salzsäure in zwei Schichten, ein gelbe und blaue Schichte, geschieden war, in beiden Schichten Phosphorsäure, Eisen, Kali und Kalk enthielt. Er fand ferner, dass ein Gemisch von Natriumphosphat und Eisenvitriol in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre bei Gegenwart von etwas Wasser die Kohlens. sowohl im Lichte als im Dunkel zu Kohlenoxyd reducirt. Aus diesen Versuchen geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Bildung einer Lösung von phosphorsaurem Salze des Eisenoxyduls der erste Schritt zum Aufbaue von Pflanzenstoffen aus den Elementen der Kohlensäure, des Wassers und Ammoniaks sei. Bekanntlich vereinigt sich Kohlenoxyd und Wasser direct zu Ameisensäure. (Wien. Anz. 1873. 91.)

E. Fleischer hat vergeblich Versuche zur *Darstellung von Chromsäure-Alaunen* gemacht und als Ursache dieses negativen Erfolges den Umstand erkannt, dass beim Vermischen einer Lösung von chromsaurer Thonerde mit einfach-chroms. Kali beide Salze sich zersetzen, indem zweifach-chroms. Kali und basisch-chromsaure Thonerde entsteht. (Arch. Pharm. [3] **2**. 300.)

Ad. Leibius, Ueber die *Gewinnung des Goldes*, welches beim Affiniren dieses Metalls mit Chlorgas in das Chlorsilber übergeht. Beim Affiniren des Goldes mittels Chlorgas nach dem Miller'schen Verfahren (C.-Bl. 1870. 238) wird das dem Golde beigemengte Silber in Form von Chlorsilber abgeschieden, welches man nach dem Erstarren des Goldes von letzterem abgiesst. Dieses Chlorsilber enthält immer Chlorkupfer und eine mehr oder weniger beträchtliche Menge Gold, welche nach dem Vf. etwa 2 p. c. des in dem zur Verarbeitung genommenen Metall vorhandenen Goldes beträgt. Das Gold ist hauptsächlich in Verbindung mit Chlor in dem Chlorsilber enthalten. Bisher schmolz man das letztere in einem mit Borax überzogenen Tiegel mit 8—10 p. c. metallischem Silber, wodurch der grösste Theil des Goldes abgeschieden wurde, aber niemals alles Gold. Auch andere Methoden der Entgoldung: Schmelzen des Chlorsilbers mit Zusatz von Weinstein und Harz, sowie Reduction mit Wasserstoffgas oder Leuchtgas führten zu keinen praktisch brauchbaren Resultaten. Einen besseren Erfolg versprach die Anwendung von Soda. Diesen Körper hatte man bei den in den Jahren 1868 und 1869 in der Münze zu Sidney über das Miller'sche Verfahren angestellten Versuchen auf den Rath des Vf's. schon benutzt; indem man aber dabei eine jetzt von dem Vf. nothwendig erkannte Vorsichtsmaassregel nicht in Anwendung brachte, hat man einen beträchtlichen Verlust erlitten und in Folge dessen die Anwendung von Soda verworfen und das Verfahren mit Silberstreifen eingeführt. Wenn Sodapulver zu geschmolzenem Chlorsilber gebracht wird, so erfolgt eine sehr heftige Einwirkung, und diese verursacht, dass die Masse aufspritzt, dass nämlich metallisches Silber umher geschleudert wird, u. dass dadurch eine grosser Verlust entsteht. Wenn man aber das geschmolzene Chlorsilber mit einer $^1/_8$ bis $^1/_4$ Zoll dicken Schicht von Borax bedeckt u. die Soda dann nach u. nach auf diese Boraxschicht bringt, so ist die Reaction sehr gelinde und leicht zu reguliren. Von der Soda kann man auf 230 Unzen Chlorsilber, die in einem mit Borax überzogenen französischen thönernen Tiegel Nr. 18 geschmolzen sind, 16—20 Unzen anwenden. 20 Unzen Soda liefern einen ca. 35 Unzen wiegenden Goldklumpen von 870—880 pro Mille Goldgehalt, während das nachher aus dem Chlorsilber abgeschiedene Silber in 10000 Theilen noch 2—5 Thle. Gold enthält. Das Verfahren mit Soda ist in seinen Resultaten sehr gleichmässig; aber es wird durch dasselbe, wie erwähnt, nicht alles Gold aus dem Chlorsilber abgeschieden. Auch bei Anwendung einer grösseren Menge von Soda wurde niemals die ganze Menge des Goldes in einer einzigen Operation entfernt. Die Abscheidung alles Goldes, so dass das nachher aus dem Chlorsilber gewonnene Silber frei von Gold war, gelang jedoch immer, wenn das Chlorsilber ein zweites Mal derselben Behandlung unterworfen wurde, indem man dabei auf 200 Unzen desselben ca. 3 Unzen Soda verwendete. Diese zweite Operation wird in ähnlicher Weise, wie die erste, aber in einem neuen, ebenfalls mit Borax überzogenen Tiegel ausgeführt; sie erfordert nur eine kurze Zeit, ungefähr eine Stunde. Das Chlorsilber schmilzt jetzt, wo es nur noch Spuren von Gold enthält, viel leichter, als wenn es viel Gold enthält. Die zur Ausführung der ersten Operation erforderliche Zeit variirt etwas, je nach der Hitze des Ofens und der Beschaffenheit des Chlorids. Um 230 Unzen Chlorsilber, nachdem dasselbe in den rothglühenden, innerhalb einer Schutzvorrichtung (guard) — wohl für den Fall des Zerspringens — aufgestellten Tiegel gebracht ist, zu schmelzen, braucht man 60—80 Minuten; das Zusetzen der Soda nimmt 20—30 Minuten in Anspruch; der Tiegel wird dann zugedeckt, und die Hitze verstärkt, so dass die ganze Masse in guten Fluss kommt, was noch 10—20 Minuten dauert. Man nimmt darauf den Tiegel aus dem Feuer heraus und lässt ihn so weit erkalten, dass das Gold erstarrt, worauf man das noch flüssige Chlorsilber in eiserne Formen giesst, um es sodann in einem von dem Vf. construirten galvanischen Apparate zu reduciren. Wenn das Chlorsilber viel Kupfer enthält, so dauert die Operation viel länger. Es ist daher rathsam, Goldbarren, die viel Kupfer enthalten, für sich zu affiniren, und das dabei erhaltene Chlorsilber, welches also auch viel Kupfer enthält, auf die Weise zu verarbeiten, dass man es direct reducirt u. das daraus erhaltene Silber durch Auflösen von dem ihm beigemengten Golde scheidet. (Chem. N. **27**. 121; Pol. C.-Bl. **27**. 446.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

Kennedy, *Solanin in Solanum Lycopersicum.* Kennedy hat in dem Stengel und den Blättern von Solanum Lycopersicum, wie zu erwarten stand, Solanin gefunden. Die Früchte wurden von ihm nicht untersucht. Das Kraut enthielt ausser Solanin fettes Oel, Gummi, Chlorophyll und unorganische Salze. (Amer. Journ. Pharm. 1873. 8.)

A. Vogl, Beschreibung der *Ipecacuanha von Costa ricca.* (Pharm. C.-Bl. **14**. 185.)

F. A. Flückiger, Notiz über das *krystallisirte Digitalin.* In Folge der Ausschreibung einer Preisaufgabe gelang es dem Pariser Apotheker C. N. Nativelle aus dem Kraut von Digitalis purpurea einen ungefärbten krystallisirenden Stoff abzuscheiden. Derselbe war bereits auf der Pariser Industrieausstellung 1867 zu sehen. Adrian in Paris erwarb die Berechtigung der fabrikmässigen Darstellung dieser Substanz, u. von diesem erhielt Vf. eine geringe Menge zugestellt. Die Probe reichte zu eingehenden Versuchen nicht aus, allein

es ergab sich doch soviel, dass ein absolut constantes Product wohl noch nicht erzielt worden ist. Nativelle beschreibt das Digitalin als kurze strahlig gruppirte Nadeln; die vom Vf. untersuchte Probe besteht aus sehr kleinen mikroskopischen Blättchen ohne näher bestimmbare Form. Dem unbewaffneten Auge boten sie nicht krystallinisches Aussehen dar, unter dem Polarisationsmikroskope erwiesen sie sich doppelt brechend. 0,323 des lufttrocknen Präparates wogen nach längerem Stehen über Schwefelsäure 0,301, hatten also 6,8 p. c. verloren. An der Luft vermehrte sich das Gewicht nur wieder bis auf 0,3085, also nur um 2,4 p. c., was wohl kaum als Gehalt an Krystallwasser gedeutet werden darf. Aus Chloroform, worin sich die Substanz sehr reichlich löst, erhielt man den grössten Theil selbst bei langsamer Verdunstung amorph, aber am Rande hatten sich doch federförmige Krystalle gebildet. Dass Aether nur sehr wenig Digitalin zu lösen vermag, findet Verf. bestätigt. Conc. Salzsäure, welche von jeher als ein wichtiges Reagens auf Digitalin angesehen wurde, was auch Nativelle wieder hervorhebt, ertheilte der untersuchten Probe in der Kälte keine Färbung.. Bei gelindester Erwärmung wird aber die Säure gelb und die nicht gelöste Substanz tief dunkelgrün. Sehr abweichend von Nativelle's Angabe wirkt conc. Schwefelsäure. Statt der grünen, durch Bromdampf in Kirschroth überzuführenden Färbung nahm die untersuchte Probe in Berührung mit Schwefelsäure eine schwärzlich braune Farbe an, welche durch Brom nicht erheblich verändert, durch Wasser aber grün wurde. Die grüne Substanz erhielt sich selbst in feuchtem Zustande viele Tage lang. Trägt man Digitalin in verdünnte erwärmte Schwefelsäure, so wird dasselbe bei zunehmender Concentration der Säure ebenfalls schmutzig braun bis violet; Zusatz von Wasser veranlasst auch hier den Uebergang in Grün. Salpetersäure von ungefähr 1,2 spec. Gew. bewirkt keine Veränderung; rauchende Säure färbt unrein rothviolet, nach Verdünnung mit Wasser grün. Königswasser ruft in der Kälte keine Veränderung hervor. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich wie letztere allein. Conc. Schwefelsäure mit geringen Zusätzen von Salpeter oder von chromsaurem Kali färbt das Digitalin braun oder im zweiten Falle mehr gelb; Verdünnung mit Wasser lässt immer Grün auftreten. Durch Chloralhydrat, selbst in kochender conc. Lösung, eine sichtbare Veränderung hervorzurufen, gelingt nicht. Bedient man sich aber nach Nativelle's Vorgange des wasserfreien Chlorals, so wird das Digitalin mit schwach gelblicher, dann grünlicher Farbe gelöst. Allmälig, besonders bei einer Temperatur von 60—70° geht dieselbe in Violet, bei noch etwas stärkerer Erwärmung in tiefes Schwarzgrün über. Diese Flüssigkeiten mischen sich nicht mit Wasser, sie behalten die Färbung wochenlang; die Farbenübergänge lassen sich am besten verfolgen, wenn man nur eine niedrigere Temperatur längere Zeit hindurch einwirken lässt. Als blaugrün, wie Nativelle sagt, kann Vf. keinen dieser Farbentöne bezeichnen. Die schönste Reaction lässt sich durch Phosphorsäure erzielen. Erwärmt man officinelle Säure auf dem Uhrglase bis zu möglichster Concentration und trägt, ohne das Glasschälchen erheblich erkalten zu lassen, Digitalin ein, so nimmt die dem Vf. vorliegende Substanz die prächtigste rein grüne Farbe an u. die Säure wird gelb. Diese Erscheinungen dauern ebenfalls tagelang. — Die Reactionen des krystallisirten Digitalins sind hiernach so eigenthümlich, dass sie vermuthlich zur Erkennung desselben vollständig ausreichen, selbst wenn sie noch einige Aenderungen erleiden sollten, nachdem einmal grössere Mengen dieses interessanten Körpers in vollständiger Reinheit dargestellt sein werden. (N. Jahrb. Pharm. **39**. 129.)

Wiesner, Ueber den Einfluss der Temperatur auf die *Entwickelung von Penicillium glaucum Lk.* Der erste Theil der Abhandlung erörtert die Methode der Untersuchung, im zweiten Theile werden die wichtigeren der angestellten Beobachtungen mitgetheilt; der dritte enthält die gewonnenen Resultate, welche hier im Auszuge folgen. Die Keimung der Sporen (Conidien) erfolgt zwischen 1,5 und 43° C., die Entwickelung der Mycelien zwischen 2,5 und 40° C., die Ausbildung der Sporen zwischen 3—40° C. In der oberen und unteren Nullpunkte wird die Keimung, beziehungsweise Mycel- und Sporenentwickelung, unsicher. Die Keimungsgeschwindigkeit nimmt vom unteren Nullpunkte bis zu 22° C. continuirlich zu, und von da an ab, anfänglich continuirlich, dann discontinuirlich. Die Geschwindigkeit der Mycelentwickelung steigt vom unteren Nullpunkte bis 26° C. continuirlich, u. vermindert sich, Anfangs gleichmässig, dann nicht continuirlich, bis zum oberen Nullpunkte. Die Entwickelungsgeschwindigkeit der Sporen nimmt in gleicher Weise zu und ab und erreicht bei 22° C. ihr Maximum. Der Zeitpunkt des Eintrittes der Sporenbildung ist nicht nur von der Temperatur abhängig, bei welcher das Mycelium fructificirte, sondern auch von jener Temperatur, bei welcher sich das Mycelium entwickelte. — Mycelien, welche bei einer Temperatur t in der Zeit n Sporen bilden, bringen — innerhalb der Grenzen continuirlicher Geschwindigkeitsänderungen — der höheren Temperatur t' ausgesetzt, nicht nach der Zeit n', in welcher das Mycelium bei der Temperatur t fructificirt, Früchte, sondern nach Ablauf der Zeit $n'' \lesseqgtr \frac{n+n'}{2} > n'$. Mycelien hingegen, die bei einer Temperatur t in der Zeit n fructificiren, bilden — innerhalb der früher genannten Grenzen — bei der niederen Temperatur t' ihre Früchte nicht nach der Zeit n', nach welcher

das Mycelium, fortwährend unter dem Einflusse von t' Sporen hervorbringt, sondern nach Ablauf der Zeit $n'' \lesseqgtr \frac{n + n'}{2} < n'$. — Mycelien also, welche bei einer die Sporenbildung verzögernden Temperatur entstanden sind, bei einer Temperatur cultivirt, welche die Fructification beschleunigt, zeigen eine Förderung ihrer Fruchtbildung, und umgekehrt. (Wien. Anz. 1873. 73.)

Sigm. Mayer, Zur Lehre von der *Structur der Spinalganglien und der peripherischen Nerven.* (Wien. Anz. 1873. 52.)

Kusnetzow, Ueber die *blutkörperhaltigen Zellen der Milz.* Vf. weist aus den Bewegungen und Formveränderungen dieser Gebilde nach, dass sie wahre und nackte Zellen sind. Ferner hat er direct beobachtet, dass sie dadurch zu Stande kommen, dass Pulpazellen mittels ausgeschobener Fortsätze rothe Blutkörper erfassen und in sich hineinziehen. Die Blutkörper gehen in den Zellen zu Grunde, indem sie zunächst in Stücke zerfallen oder zerfällt werden. (Wien. Anz. 1873. 48.)

Mich. Reich, *Mikroskopische Studien* mit Silbersalpeterlösung *an den Gefässen des Auges* und anderer Organe. (Wien. Anz. 1873. 55.)

Rieckher, Das *Bismuthum subnitricum* der Pharm. Germanica und das *Bismuthum carbonicum* der künftigen Pharm. Europ. (N. Jahrb. Pharm. **39.** 133.)

Bernatzik, *Verfälschung der Chinarinden mit Chinoidin.* (N. Jahrb. Pharm. **39.** 164.)

Léon Soubeiran, *Ursprung der Rhabarberwurzel.* (N. Jahrb. Pharm. **39.** 225.)

Planchon, *Ipecacuanha striata.* (Journ. Pharm. Chim. [4] **16.** 404; N. Jahrb. Pharm. **39.** 226.)

Gerlach, Ueber die Nothwendigkeit der *sanitäts-polizeilichen Ueberwachung der Kuhmilch.* (Pharm. Centralh. **14.** 190.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Riedl, Die *Goldbergbaue Kärntens* und ihre Bedeutung für die Jetztzeit. (Oesterr. Ztschr. **21.** 158. 181.)

Aug. Husemann, Die neue *Belvedra-Quelle* bei Chur. Dieselbe ist erst im letzten Jahre entdeckt und gefasst. Die Wassermenge beträgt $1\frac{1}{2}$—2 Lit. per Minute. Die Temperatur der Quelle war Mitte September 1872 bei 19° C. Lufttemperatur 9,2°. Das Wasser, aus dem in der Quelle ununterbrochen Gasblasen in reichlicher Menge aufsteigen, erscheint im Glase vollkommen klar, perlt stark, ist durchaus geruchlos und schmeckt angenehm erfrischend und zugleich etwas adstringirend. Das spec. Gew. ist 1,009615. Die absorptiometrische Analyse des aufgefangenen Gases mittels Kali und pyrogallussauren Kalis ergab vollständige Abwesenheit von Sauerstoff und eine procentische Zusammensetzung von 98,13 Vol. Kohlensäure und 1,87 Stickstoff. 1000 Thle. Wasser enthalten der Analyse zu Folge:

Schwefels. Kali	0,2383 Thle.	Einf. kohlens. Magnesia	1,4670 Thle.
Schwefels. Natron	0,3459	„ „ Eisenoxydul	0,2185
Chlornatrium	0,2923	„ „ Manganoxydul	0,0162
Jodnatrium	0,00024	Kieselsäure	0,2344
Chlorlithium	0,0028	Phosphorsäure	0,0007
Einf. kohlens. Natron	2,1356	Thonerde	0,0011
„ „ Ammoniumoxyd	0,0956	Strontian, Baryt, Salpetersäure und organ. Substanz	Spuren
„ „ Kalk	14,4898		

Freie u. halbfreie Kohlensäure	
bei 0° und 0,760 Mtr. B.	14555,8 C.-C.
bei 9,2° u. 0,760 Mtr. B.	15045,3 „
Ganz freie Kohlensäure	
bei 0° und 0,760 Mtr. B.	10415,1 C.-C.
bei 9,2° u. 0,760 Mtr. B.	10766,0 „

Nach dieser Analyse muss die neue Belvedra-Quelle als ein kräftiger alkalischer erdiger Eisensäuerling bezeichnet werden, der sich den besseren Wässern ähnlicher Art vollgültig an die Seite stellt, insbesondere das in Chur in grossem Ansehen stehende Eisenwasser von St. Moritz zu ersetzen geeignet ist. (N. Jahrb. Pharm. **39.** 200.)

Aug. Husemann, Der *Badeschlamm von Pignieu* bei Andeer im Schamserthale Graubündens. Die nähere Zusammensetzung dieses Schlammes, berechnet sich auf 1000 Theile:

Chlornatrium	0,024 Thle.	Arsens. Eisenoxyd ($2Fe_2O_3,AsO_5$)	0,814 Thle.
Schwefels. Natron	0,010	Eisenoxydhydrat ($Fe_2O_3,3HO$)	71,551
„ Kali	0,042	Manganoxydhydrat	Spuren
„ Kalk	2,677	Phosphorsäure	Spuren
Kalk an Humussäuren gebunden	0,080	Kies mit wenig Thon	12,834
Magnesia „ „	0,100	Grünes Harz	0,227
Kohlens. Kalk	15,008	Huminsäuren	0,666
„ Magnesia	0,369	Humin	0,848
„ Eisenoxydul	3,017	Pflanzenreste	4,892
Kiesels. Eisenoxyd ($Fe_2O_3,2SiO_2$)	34,471	Wasser	852,340

(N. Jahrb. Pharm. **39**. 207.)

7. Analytische Chemie.

Koster, Untersuchung des *Jodkaliums auf Chlorkalium.* Die Pharmacopoea Germanica verlangt von dem Kalium jodatum, dass es völlig frei von kohlensaurem, schwefelsaurem u. von jodsaurem Kali sei, und dass es nur Spuren von Chlorkalium enthalten dürfe. Die Untersuchungsweisen der Pharm. Germ. für die drei ersten Stoffe ergeben immer ein sicheres Resultat, nicht aber die auf Chlorkalium, vielmehr kann sie, auch wenn sie nach dem Wortlaute der Pharmacopöe ausgeführt wird, zu Täuschungen Veranlassung geben und ein sogar stark mit Chlorkalium verunreinigtes Präparat, als frei davon, durchgehen lassen. Es kommt nämlich bei der Untersuchung darauf an, dass zur Fällung des KJ mit AgO,NO_5 dieses letztere in hinreichender Menge vorhanden ist; denn es wird das etwa vorhandene KCl nicht eher durch AgO,NO_5 als AgCl gefällt, bis alles KJ als AgJ gefällt ist; setzt man also zu wenig AgO,NO_5 zu, so fällt nur AgJ, das KCl bleibt in Lösung und geht beim Filtriren in die Flüssigkeit. Beim Schütteln des Niederschlages mit NH_3,HO kann sich also auch kein AgCl lösen, weil der Niederschlag nur aus AgJ besteht. Der Untersuchende ist um so eher der Möglichkeit eines Irrthumes ausgesetzt, als der Niederschlag des AgJ ein sehr copiöser ist; man glaubt schon eine sehr bedeutende Menge davon zu haben, schon sein AgO,NO_5, und hat schliesslich nicht einmal alles Jodkalium gefällt, geschweige denn das Chlorkalium. Die Pharmakopöe müsste, um sicher zu gehen, ähnlich wie bei der Untersuchung des Chinins auf Morphin, genaue Quantitäten des zu untersuchenden KJ und des Fällungsmittels AgO,NO_5 angeben. Da das Aequivalent-Gewicht des Jodkaliums 174 ist, das des Silbersalpeters aber 170, so reichen gleiche Quantitäten hin, damit das AgO,NO_5 etwas im Ueberschusse vorhanden ist. Nimmt man 0,3 Grm. KJ zur Prüfung, so nimmt man auch 0,3 Grm. AgO,NO_5 (oder 6,0 Grm. der Reagens-Lösung des Silbersalpeters 1:20). Bei Zusatz von 4,0 Grm. erhält man auch einen Niederschlag, wie die Pharmakopöe sagt, dieser ist aber nur AgJ und kann also die ganze fernere Operation nicht mehr zur Entdeckung des vorhandenen Chlorkaliums dienen. Was nun die Ausführung der Untersuchung selbst anbelangt, so ist dieselbe nach des Vf's. Meinung zu umständlich. Es kommen darin zwei Filtrationen vor, ein Auswaschen eines Niederschlages, ein Ablösen des Niederschlages vom Filter etc. Vf. nimmt bei der Untersuchung des Jodkaliums 0,3 Grm. KJ, löst dasselbe in etwas NH_3,HO und fügt 6,0 Grm. der Reagenslösung von Argent. nitr. zu, filtrirt; die durchgelaufene Flüssigkeit enthält das etwa vorhandene Chlorsilber und fällt als solches nach Uebersättigen mit NO_5,HO heraus. Reinem Jodkalium probeweise absichtlich zugesetzte kleine Quantitäten Chloride constatirt man jedesmal. (Arch. Pharm. [3] **2**. 230.)

Hager, *Nachweis von Kupfer und Zinn in Extracten.* Das Extract wird in seiner 5-fachen Menge Wasser oder stark verdünntem Weingeiste gelöst und mit einigen wenigen Tropfen Salzsäure schwach angesäuert. In diese Lösung stellt man einen blanken Zinkstab. Nach Verlauf einer halben Stunde ist der eingetauchte Theil des Zinkstabes, wenn keines der beiden verunreinigenden Metalle gegenwärtig, so blank und farblos wie vorher. bei Gegenwart von Kupfer oder von Kupfer und Zinn mit einer braunen, bei Gegenwart von Zinn mit einer grauweissen Schicht bedeckt. Wäscht man den Ueberzug mit Wasser ab und trocknet ihn durch gelindes Erwärmen des Zinkstabes in einer Weingeistflamme so wird der Kupferüberzug den Glanz des metallischen Kupfers zeigen. Der Zinnüberzug ist unter gleichen Verhältnissen matt und grauweiss. Besteht der Ueberzug aus Kupfer u. Zinn und man will das Zinn bestimmen, so schabt man den Ueberzug mit einem Messer ab, übergiesst ihn in einem Reagirglase mit 5—8 Tropfen Salpetersäure, löst ihn darin unter, vorsichtigem Kochen auf und setzt das Kochen noch eine Minute nach der Lösung fort. Dann übergiesst man mit ca. 5 C.-C. Aetzammonflüssigkeit, schüttelt um und lässt absetzen. War Zinn zugegen, so sondert sich dieses als amorphes Zinnoxyd in weissen Flocken ab. (Pharm. C.-H.; N. Jahrb. Pharm. **39**. 216.)

J. B. Hannay, *Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.* Vf. schlägt zwei Methoden vor. Die eine ist volumetrisch und beruht auf der Löslichkeit des durch Ammoniak in Lösungen von Quecksilberchlorid erzeugten Niederschlages in Cyankalium. Man giebt zu

einer Quecksilber als Chlorid enthaltenden Lösung einige Tropfen Ammoniak und nachher so viel einer Normallösung von Cyankalium, dass die durch den Zusatz von Ammoniak hervorgerufene Trübung verschwindet. Die zweite Methode besteht im elektrolytischen Zerlegen einer Quecksilbersulphatlösung in einer Platinschale und Wägen des abgeschiedenen metallischen Quecksilbers. (N. Jahrb. Pharm. **39**. 217.)

J. B. Oster, Zur *Prüfung der Schmierseife*. Die Schmierseife untersucht man auf kürzestem Wege durch das Mikroskop. Kieselguhr erkennt man bei 400facher Vergrösserung an dem kleinen Panzer der Diatomeen; Kieselerdeniederschlag an seiner Form, Thonerde und dergl. sieht man als Pünktchen und Stärke an den gequollenen Stärkekörnchen sehr schön. Der Erfolg ist überraschend und die Bilder recht schön u. scharf, sowie das ganze Verfahren sich auf wenige Minuten Arbeit beschränkt. (Pharm. C.-H. **14**. 190.)

J. B. Oster, Zur *Milchuntersuchung* sowohl der Kuh- und Thiermilch als auch der in mancher Beziehung wesentlich verschiedenen Milch der Frauen kann man sich recht gut, um namentlich letztere Milch zum Gerinnen zu bringen, der Wasserglaslösung bedienen. Versetzt man nämlich Milch (auch Frauenmilch) mit verdünnter Wasserglaslösung, bereitet aus im Handel vorkommender Natronwasserglaslösung, verdünnt mit destillirtem Wasser und dann unter Erwärmen mit irgend einem Salze, etwa Salpeter oder Chlorammon, so scheidet sich sehr schnell und schön die Kieselerde als Gallerte in Flocken ab, und reisst aus der Milch das Casein u. Fett mit sich nieder, so dass man alsbald klar abfiltriren kann. Weiss man nun den Gehalt der Wasserglaslösung an Kieselsäure dem Gewichte nach, so ergiebt der getrocknete Rückstand den Gehalt an Butter und Casein. Durch Schütteln mit Aether kann man nach Abgiessen und Verdunsten den Buttergehalt, und durch Abzug des Fettgehaltes und der Kieselerde ziemlich genau bestimmen. Den Zucker und das Kochsalz in der Milch, sowie die Phosphate findet man im Filtrate 1 der Wasserglasmischung. Man kann aus einem C.-C. Frauenmilch z. B. recht gut in mehreren Versuchen den Zucker nachweisen. Jedoch bei Zusatz von Chlorammon zur wasserhaltigen Milch muss man sich in Acht nehmen, wenn man mit kalischer Kupferlösung kocht, dass das sich entwickelnde Ammon nicht die ganze Flüssigkeit durch Blasenwerfen herauswirft. Hätte man ganz reines chlorfreies Wasserglas genommen, u. chlorfreien Salpeter, so kann man auch das Chlornatrium in Flüssigkeit nachweisen. Für den Marktwerth der Kuhmilch die Bestimmung blos des Zuckers zu nehmen, welcher darin in gewissem bestimmten Procentsatze vorkommen soll (Arch. Pharm. 1873. Aprilheft), hält Vf. für unzuverlässig, denn durch Wasserzusatz und Milchzucker könnte der Producent oder Verkäufer eine Milch darstellen, welche arg verdünnt wäre und doch hinreichend Zuckergehalt gäbe. (Pharm. Centralh. **14**. 188.)

J. B. Schober, Zur *Werthsprüfung der Knochenkohle*. Bekanntlich kommt bei der Anwendung der Knochenkohle hauptsächlich ihr Entfärbungsvermögen in Betracht, weshalb man auch anstatt der chemischen Analyse eine directe Bestimmung ihrer entfärbenden Kraft vorzunehmen pflegt. Es sind zu diesem Zwecke verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden, wie die von Tissandier und Bussy, wonach die Güte einer Kohle nach der entfärbenden Wirkung, welche dieselbe auf Caramel- oder Indiglösung äussert, bestimmt wird. Die in Nachstehendem beschriebene Methode zur relativen Bestimmung des Entfärbungsvermögens der Thierkohle kommt mit der Bussy'schen insofern überein, als auch hiernach die Qualität der zu prüfenden Kohle nach ihrer entfärbenden Wirkung auf Indigolösung bestimmt wird, sie unterscheidet sich aber von jener vorzüglich dadurch, dass nach ihr nicht das Volumen der durch die Kohle entfärbten Indiglösung, sondern nur der Grad der Entfärbung, u. zwar auf chemischen Wege, bestimmt wird. Vf. verfuhr bei der Werthsprüfung der Knochenkohle in folgender Weise: 6 Grm. Indigcarmin (eine saure Indiglösung könnte hier aus leicht begreiflichen Gründen nicht Anwendung finden) wurden in 1 Liter kalten destillirten Wassers gelöst und die Lösung filtrirt. Ferner löste Vf. 1 Grm. Kalipermanganat u. brachte die Lösung auf das Volumen eines Liters. Es wurde nun die Relation zwischen der Indig- u. Chamäleonlösung ermittelt. Zu diesem Behufe wurden 10 C.-C. der Indigolösung mit dem gleichen Volumen chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure* (1 Thl. Schwefelsäure und 5 Thle. Wasser) versetzt und zu dem Gemische aus einer entsprechenden Bürette so lange von der Chamäleonlösung getröpfelt, bis die Indigolösung vollständig entfärbt war. Da die 10 C.-C. Indigolösung zu ihrer vollständigen Entfärbung etwas weniger als 10 C.-C. Chamäleonlösung verlangten, so wurde die letztere nach soweit verdünnt, dass 1 C.-C. derselben genau 1 C.-C. Indiglösung entsprach. Wegen der geringen Beständigkeit des Chamäleontiters versuchte Vf. Anfangs, wie bei dem Marx-Goppelröder'schen Verfahren der Salpetersäure-Bestimmung, die Indigolösung auf eine verdünnte Salpeterlösung zu stellen. Vf. kam jedoch hiervon bald wieder ab, indem

* Ohne Zusatz von verdünnter Schwefelsäure lässt sich der Augenblick der vollständigen Entfärbung der Indigolösung wegen der in ihr sich bildenden braunen Flocken schwieriger erkennen. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure geht die Flüssigkeit gegen das Ende der Reaction in Grün u. zuletzt in Rothbraun (bei grösserer Verdünnung der Indigolösung in Gelb) über, wobei sie vollkommen klar bleibt.

sich die Reaction zwischen der Salpeter- und dieser etwas concentrirten Indiglösung, auch wenn letztere mit ihrem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure versetzt ist, sehr wenig regelmässig vollzieht. Nachdem nun die Indiglösung in der oben erwähnten Weise auf die Chamäleonlösung gestellt war, wurde zur Untersuchung des Entfärbungsvermögens einiger Kohlensorten geschritten. Da das Entfärbungsvermögen einer Kohle auch durch die Grösse ihrer Oberfläche bedingt ist, so wurden die zu untersuchenden Proben vorher noch mit aller Sorgfalt auf möglichst gleiches Korn gebracht und gut ausgetrocknet. Von jeder so präparirten Kohlenprobe wurde nun 1 Grm. abgewogen und mit 50 C.-C. der Indiglösung in ein Kölbchen von ungefähr 150 C.-C. Capacität gebracht. Das Ganze wurde hierauf gehörig umgeschüttelt und bis zum Kochen erhitzt, wobei, wie sich Vf. durch einen früheren Versuch schon überzeugt hatte, bereits der grössere Theil der Farbstoffquantität, welche die Kohle aufzunehmen mag, absorbirt wird. Zur Vervollständigung der Absorption liess man das Ganze noch 24 Stunden lang stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Indiglösung von der Kohle durch ein trocknes Filter in ein ebenfalls trocknes Kölbchen filtrirt. Von dem Filtrate wurden 10 C.-C. mit dem gleichen Volumen der in oben erwähnter Weise verdünnten Schwefelsäure gemischt und mit der Chamäleonlösung titrirt. Offenbar musste jetzt in dem Verhältnisse, in welchem die Indiglösung durch ihre Berührung mit der Kohle an Farbstoff verloren hatte, weniger Chamäleonlösung verbraucht werden. Setzt man nun die in der Indiglösung von ihrer Behandlung mit der Kohle vorhandene Farbstoffmenge = 100, so entsprechen offenbar 10 C.-C. Chamäleonlösung 100 Farbstoff. Verlangen jetzt 10 C.-C. der mit der Kohle behandelten Indiglösung nur noch z. B. 6 C.-C. Chamäleonlösung, so berechnet sich die in derselben noch vorhandene Farbstoffmenge procentisch der Proportion: $10:100 = 6:x$, woraus $x = 60$ p. c. Wird dann der für x gefundene Werth von 100 abgezogen, so ergiebt sich procentisch die Menge des durch die betreffende Kohle der Indiglösung entzogenen Farbstoffes. (N. Rep. Pharm. **22.** 257.)

G. L. Ulex, Ueber *Bestimmung des Alkohols im Fuselöle.* (Arch. Pharm. [3] **2.** 289.)

8. Technische Chemie.

H. Tappe, Das *mechanische Puddeln.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 191.)

Defty's *Puddelofen.* Der Puddelofen wird durch eine Feuerung in Hitze gebracht, welche der von gewöhnlichen Puddelöfen ähnlich ist, deren Fuss etwa 4 Fuss im Quadrat misst und mit einem Gebläse, sowie mit einem Dampf-Zuführungsrohre versehen wird, auch eine Abführungsröhre hat, um bei Reparaturen die Hitze und das Gas abzuleiten. Die erforderliche Luft wird durch die röhrenförmigen Roststäbe, die sich über die ganze Länge des Aschenfalles ausdehnen, zugeführt. Durch diese Einrichtung wird die in den Ofen strömende Luft erhitzt, wodurch die Ausnutzung des Brennmaterials ausserordentlich gewinnt; zugleich werden aber auch die Roststäbe gekühlt. Der Aschenfall ist durch ganz genau passende Thüren geschlossen, damit die Luft ihren Einzug nur durch die röhrenförmigen Roststäbe nimmt. Die Flamme streicht über die Feuerbrücke, die daneben den vorbereiteten tragbaren Einguss-Formen (nach dem Erforderniss gestaltet) einen Platz gewährt, wohin sie durch besondere Oeffnungen an beiden Seiten, die durch genau passende Thüren verschlossen werden, einzubringen sind. Die Eingüsse werden unmittelbar unten am Ende einer geneigten, sich hin- und herziehenden 25 Fuss langen Kammer mit 151 Qu.-Fuss Oberfläche, über welche die gepresste Flamme streigt, aufgestellt. In diese Kammer wird das geschmolzene Eisen aus einem Cupoloofen regelmässig zugelassen u. in derselben dem erforderlichen Entkohlungs-, Entschwefelungs- und entphosphorisirenden Processe, der Reihe nach, unterworfen. Die Ausfütterung der Kammer ist von einer ganz besonderen Composition und wird beständig ergänzt durch dasselbe Material im gepulverten Zustande, welches durch einen kleinen Trichter im Gewölbe eingeführt werden kann. Die Flamme tritt aus der Kammer in die Düse des Cupoloofens u. strömt mit dem Gebläsewinde in denselben. Der Cupoloofen wird oben an der Gicht mittels einer sich selbst regulirenden Thür chargirt und unmittelbar darüber ist eine Röhre angebracht, die im Dampfkessel geht, welcher den für das ganze Etablissement erforderlichen Dampf liefert. Alle Hitze ist auf diese Weise vollkommen ausgenutzt, während der Puddelprocess beständig seinen Verlauf nimmt und die Eisentheilchen stets der Einwirkung der Flamme, wie der Ofenausfütterung bis zum erreichten Ziele ausgesetzt bleiben. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 213.)

G. Küstel, *Verarbeitung der Silbererze* in den Vereinigten Staaten von Amerika. (Oesterr. Ztschr. **21.** 134. 157. 189.)

L. W. Jassoy, Ueber die *Bereitung des Malzextractes.* (N. Jahrb. Pharm. **39.** 150.)

Graeger, *Darstellung von Citronensäure aus Preisselbeeren.* (Neue Jahrb. Pharm. **39.** 193.)

C. v. Weise, Die *Theerproductenfabrication.* Beschreibung des Ganges der Theerdestillation u. der verschiedenen dabei gewonnenen Producte. (Pharm. Centralh. **14.** 176.)

Ueber Bromphenoldisulphosäure und deren Verhalten zu Salpetersäure und Brom,

von

Henry E. Armstrong.

Der Versuch zeigt, dass die erste Einwirkung von Brom auf Phenoldisulphosäure darin besteht, Wasserstoff zu substituiren und eine Monobromphenoldisulphosäure zu bilden, welche durch weitere Einwirkung von Brom allmälig in Dibromphenolsulphosäure und in Tibromphenol umgewandelt wird. Um phenoldisulphosaures Kalium darzustellen, wurde Kekulé's Methode mit der von Engelhardt u. Latschinoff eingeführten Modification angewendet.

Einwirkung von Brom. Eine kalte mässig verdünnte Lösung von phenoldisulphosaurem Kalium wurde mit so viel Brom behandelt, als zur Bildung des Monobromderivates erforderlich war. Die Lösung blieb zuerst gelb, aber das Brom verschwand bald. Nach einigen Stunden wurden Krystalle abgeschieden und eine weitere Menge erhielt man durch Abdampfen der Lösung. Das Product war das erwartete bromphenoldisulphosaure Kalium. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in heissem und ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, giebt mit Chlorbarium nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen einen Niederschlag, krystallisirt entweder in Nadeln oder in Büscheln von kleinen dünnen Blättchen, welche an der Luft rasch zu einem weissen trocknen Pulver zerfallen. Es wird durch Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) rasch angegriffen u. ungeachtet aller Vorsichtsmaassregeln zum grössten Theile in Trinitrophenol umgewandelt. Bei allmäligem Zusatze trocknen Salzes u. gut abgekühlter Säure geht es in Bromdinitrophenol über, welches mit dem durch Einwirkung von Brom auf Dinitrophenol erhaltenen identisch ist, was durch die Identität der Schmelzpunkte (117°), die Krystallform, das Aussehen des Kaliumderivates und hauptsächlich durch die Eigenschaft des Calciumderivates dargethan wurde, das sich aus der heissen gesättigten Lösung in charakteristischen orangefarbenen rhombischen Tafeln u. aus der kalten verdünnten Lösung in gelben Nadeln abschied. Bei Anwendung von kalter, etwas schwächerer Salpetersäure wurde das bromphenoldisulphosaure Salz nur theilweise in Bromdinitrophenol umgewandelt; ein beträchtlicher Theil wurde so angegriffen, dass KSO_3 durch NO_2 ersetzt und ein bromnitrophenolsulphosaures Kalium gebildet wurde. Dieses konnte man leicht nach der Entfernung der überschüssigen Salpetersäure durch Filtration und Auswaschen im warmen Filter, durch Digestion mit heissem Wasser abscheiden, welches das Sulphosalz u. nur sehr wenig Bromdinitrophenol löst. Es krystallisirt in kurzen blassgelben Nadeln, im Aussehen durchaus verschieden von dem Kaliumsalze der α-Bromnitrophenolsulphosäure, die durch Nitriren des dibromphenolparasulphosauren Kaliums erhalten worden war. Es ist also, wie Vf. glaubt, isomer mit dem β-bromnitrophenolsulphosauren Kalium und kann deshalb als *γ-bromnitrophenolsulphosaures Kalium* bezeichnet werden. Eine vollständige Analyse dieses Salzes ist nicht gemacht worden. Nach dem Schwefel- und Bromgehalte zu urtheilen, enthält es 1 Mol. Krystallwasser. Das Dikaliumsalz krystallisirt in kurzen, hellrothen Nadeln.

Eine kleine Quantität von Dibromnitrophenol (Schmelzp. 117,5°), welches ein dunkelrothes Kaliumderivat gab, wurde immer mit dem oben erwähnten Nitroproducte zugleich erhalten. Die Entstehung desselben scheint darzuthun, dass bromphenoldisulphosaures Kalium durch weitere Einwirkung von Brom in dibromphenolsulphos. Kalium umgewandelt worden ist. Ein directer Versuch hat dies erwiesen. Eine gewogene Menge (409 Thle.) reinen bromphenoldisulphosauren Kaliums wurde in Wasser gelöst und die gut abgekühlte Lösung mit Brom (160 Thle.) behandelt, welches rasch verschwand. Beim Stehen schied sich eine kleine Menge Tribrom-

phenol ab; dieses wurde durch Filtriren entfernt, die Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Salpetersäure behandelt. Das Nitroproduct bestand hauptsächlich aus Dibromnitrophenol (117,5°), welches das erwähnte charakteristische rothe Kaliumsalz gab, gemengt mit einer kleinen Menge von Dinitrobromphenol (117°), offenbar das Nitroproduct des Bromdisulphosalzes, welches in Folge der Entstehung von etwas Tribromphenol der Einwirkung des Broms entgangen war.

In der Abhandlung über Nitrirungsproducte der Dibromphenolsulphosäuren vom Vf. und Brown (C.-Bl. 1873. 265) wurde angenommen, dass das fragliche Dibromnitrophenol ein Nitrirungsproduct der Dibromphenolmetasulphosäure ist; darnach würde die obige Beobachtung zeigen, dass Bromphenoldisulphosäure durch Brom in Dibromphenolmetasulphosäure umgewandelt ist, und es ist deshalb wahrscheinlich, dass das γ-bromnitrophenolsulphos. Kalium (s. o.) ebenfalls ein Derivat der Phenolmetasulphosäure ist. Man kennt zahlreiche Beispiele von der Umwandlung eines isomeren Substitutionsproductes in das gleiche höhere Substitutionsproduct durch Einwirkung desselben Agens, und man kann fragen, ob es nicht eine Regel giebt, welche uns in den Stand setzt, die Natur des Productes vorauszusagen, das daraus entsteht, wenn in einem solchen Falle das höhere Substitutionsproduct einer umgekehrten Einwirkung ausgesetzt und in das niedere zurückgeführt wird, mit anderen Worten, ob die Verbindung *C*, welche aus den isomeren Körpern *A* und *B* mit gleicher Leichtigkeit entsteht, bei der umgekehrten Reaction *A* oder *B* geben wird.

Obgleich wir vergleichsweise wenig sichere Anhaltepunkte zur Beantwortung dieser Frage haben, so scheinen doch, wie die Vff. glauben, alle bekannten Thatsachen im gleichen Sinne zu sprechen, wie aus den folgenden Beispielen hervorgehen wird.

1. Beim Nitriren von Toluol erhält man 2 isomere Mononitrotoluole, nämlich *Ortho*nitrotoluol* (flüssig) u. *Para*nitrotoluol (Schmelzp. 54°), welche beide bei weitergehender Nitrirung das gleiche Dinitrotoluol geben. Bei der partiellen Reduction dieser Dinitrotoluole mit Schwefelammonium, Umwandlung in Nitrate der Amidonitrotoluole in Diazonitrotoluolnitrate und Einwirkung von absolutem Alkohol auf letztere wird *Ortho*nitrotoluol erhalten. (Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **155.** 13.)

2. Die beiden Modificationen des Nitrophenols, *Ortho*nitrophenol (Schmelzp. 110°) und *Meta*nitrophenol (Schmelzp. 45°) geben dasselbe Dinitrophenol; wenn dieses zu Amidonitrophenol reducirt und das aus diesem erhaltene Diazonitrophenol mit Jodwasserstoffsäure behandelt wird, so entsteht ein Jodnitrophenol, welches identisch mit dem Producte der Einwirkung von Jod auf *Ortho*nitrophenol ist (Ztschr. Chem. [2] **4.** 324.)

3. Dinitrophenol und Chlor geben Chlordinitrophenol (Schmelzp. 110°—111°), aus welchem durch die unter 2. gegebenen Reactionen NO_2 durch Wasserstoff ersetzt werden kann; das so erhaltene Chlornitrophenol ist identisch mit dem Producte der Einwirkung von Chlor auf Orthonitrophenol. (Faust; Armstrong.)

Wenn die Existenz dreier Reihen von isomeren Diderivaten des Benzols — und der Isomeren überhaupt — als die Folge eines verschiedenen Aufwandes von Kraft bei denjenigen Reactionen, durch welche die Isomeren entstehen, angesehen wird, und wenn man noch annimmt, dass die geringste Kraft bei der Bildung der Orthoverbindungen, die grösste bei der der Paraverbindungen und eine mittlere Kraft bei der Entstehung der Metaverbindungen aufgewendet wird, oder mit anderen Worten, dass die sogenannten Orthoderivate Körper mit grösserer Energie als die Meta- und Paraderivate sind, dann scheinen die oben angeführten Reactionen darauf hinzuweisen, dass eine gegebene Verbindung *C*, welche aus 2 Isomeren *A* u. *B* entstehen kann, bei der Reaction in den Körper *A* übergeht, sofern *A* ein Ortho- und *B* ein Meta- oder Paraderivat, oder sofern *A* ein Meta- u. *B* ein Paraderivat ist, d. h. der Körper *A* wird bei der Reduction auftreten, wenn zu seiner Entstehung weniger Kraft nöthig ist als zur Entstehung von *B*.

---

* Gewöhnlich *Meta*nitrotoluol genannt; v. Meyer's Untersuchungen (Ann. Chem. Pharm. **156.** 265 u. **159.** 1) zeigen überdies, dass die sogenannten Metaderivate des Toluols Glieder der Phtalsäure- oder Orthoreihe sind; vgl. auch Fittig, Ztschr. Chem. [2] **7.** 179 und 587.

Die Umwandlung von Bromphenoldisulphosäure in Dibromphenolmetasulphosäure steht mit diesen Ansichten in Einklang. Die Bedingungen unter denen Phenol in Phenolmeta- und Phenolparasulphosäure umgewandelt wird, zeigen, dass zur Entstehung der letzteren ein grösserer Aufwand von Kraft nöthig ist. In dem Obigen sind nur zwei Classen von Reactionen discutirt: Die Reduction der Nitroverbindungen nach GRIESS' Methode und die Reduction der Sulphosäuren durch Brom. Es ist möglich, dass bei anderen Reactionen andere Beziehungen auftreten. Vielleicht führt fortgesetztes Studium der Disulphosäuren zu weiterer Aufklärung. Vf. beabsichtigt zuerst die Phenoldisulphosäure, welche nach DUPPA durch Erhitzen von Salicylsäure mit überschüssiger Schwefelsäure bei 180° erhalten wird, zu studiren. (Journ. Chem. Soc. [2] **10.** 865.)

Ueber die Bildung von Substitutionsproducten der Nitrophenolsulphosäuren,

von

HENRY E. ARMSTRONG und FRED. D. BROWN.

Da alle Versuche, die chlorirten Nitrophenole durch Wechselzersetzung mittels Ammoniak etc. in Verbindungen anderer Reihen überzuführen, erfolglos geblieben sind, so unternahmen die Vff. ein Studium der entsprechenden Jodverbindungen, in der Voraussetzung, dass man hierdurch vielleicht geeignetere Körper erhalten würde. Ueberdies ist unsere Kenntniss von den Jodnitrophenolen noch fast gleich Null, so dass sich ein zweites Interesse an diese Untersuchungen knüpfte. Endlich lag es den Vff. daran, die Einwirkung von Jod mit der von Chlor und Brom, und die Jodphenolderivate mit den besser gekannten Chlor- und Bromderivaten zu vergleichen.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass wenigstens in einigen Fällen Jod, welches eine so beträchtlich geringere Energie besitzt als Chlor und Brom, in seiner Einwirkung erhebliche Unterschiede von den beiden letzteren zeigen wird. In der That haben die Versuche von KÖRNER (Ztschr. f. Chem. [2] **4.** 223.) und die von HLASIWETZ und WESELSKY (Ber. Chem. Ges. **2.** 522) das abweichende Verhalten des Jods dargethan; denn bei seiner Einwirkung auf Phenol in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure in wässriger Lösung erhielt der erst Genannte eine Mischung von Ortho- und Metajodphenol, während die zuletzt Genannten fanden, dass bei Gegenwart von Quecksilberoxyd (u. in alkoholischer Lösung) das Hauptproduct Parajodphenol war.

Beim Beginne ihrer Versuche waren die Vff. so glücklich, einige Beobachtungen zu machen, welche, obwohl sie für den Augenblick die Aufmerksamkeit von dem Hauptgegenstande ablenkten, ein grosses Interesse besitzen, insofern sie den Einfluss abgeänderter Bedingungen auf den Verlauf einer chemischen Reaction darthun. Durch SCHMIDT u. GLUTZ ist dargethan worden, dass, wenn ein Chlorstrom in eine wässrige Lösung von nitrophenolsulphosaurem Natrium geleitet wird, Dichlornitrophenol (Schmelzp. 121,5°) entsteht. Unter Anwendung von Brom haben die Vff. analoge Resultate erhalten: Beim Zusatze von Brom zu einer wässrigen Lösung von nitrophenolsulphosaurem Kalium entstand sofort ein gelber Niederschlag, welcher aus dem entsprechenden Dibromnitrophenol (Schmelzp. 117,5°), identisch mit dem Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf gewöhnliches Dibromphenol, entsteht. Die Vff. erwarteten deshalb, dass das Jod das entsprechende Dijodnitrophenol geben würde; da sie aber annahmen, dass dessen Unlöslichkeit in Wasser den Erfolg des Versuchs beeinträchtigen würde, so wendeten sie eine alkoholische Lösung von Nitrophenolsulphosäure (dargestellt durch Behandlung von flüchtigem Nitrophenol

mit SO_3HCl) an. Um überdies die entstehende Jodwasserstoffsäure aus der Reactionssphäre zu entfernen, bedienten sie sich der von Hlasiwetz und Weselsky angewandten Methode und fügten nach jedem Zusatze von Jod eine kleine Menge von trockenem, feingepulvertem Quecksilberoxyd hinzu. Das Jod verschwand beim Umschütteln leicht und die Lösung wurde deutlich warm, aber nachdem man etwas mehr Jod zugesetzt hatte, als dem Verhältnisse $J_2 : C_6H_3.NO_2.OH.SO_3H$ entspricht, blieb auf weiteren Jodzusatz die Färbung beim Schütteln bestehen. Man destillirte nun, nachdem man das Quecksilberjodid und das überschüssige Oxyd durch Filtriren entfernt hatte, den Alkohol im Wasserbade ab, wobei eine kleine Menge von Jod mit überging. Durch Zusatz von Wasser zu dem Rückstande wurden Spuren einer braunen krystallinischen Substanz abgeschieden, welche eine Mischung von Jod u. Dijodnitrophenol war. Als man dann das Filtrat mit kohlensaurem Kalium behandelte, schieden sich blassgelbe Krystallschuppen, welche grosse Aehnlichkeit mit Chloranil hatten, in einer solchen Menge aus, dass die Lösung beinahe fest wurde. Man filtrirte auf einem Vacuumfilter, krystallisirte aus heissem Wasser um, trocknete bei 100^0 und analysirte. Hierdurch erhielt man Zahlen, welche der Formel $C_6H_2JNO_2OHSO_3K$ entsprachen, d. i. das Kaliumsalz einer Jodnitrophenolsulphosäure, und die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_3NO_2OHSO_3H + 2\,J_2 + HgO = 2\,C_6H_2JNO_2OHSO_3H + HgJ_2 + OH_2.$$

Das genannte Kalisalz ist leicht löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Wasser, krystallisirt in kleinen, feinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln und ist im lufttrocknen Zustande wasserfrei. Es löst sich in einer Lösung von kohlensaurem Kali unter Aufbrausen und giebt eine dunkle rothgelbe Flüssigkeit, aus welcher das Dikaliumsalz durch Abdampfen erhalten wird. Dieses ist in fein vertheiltem Zustande hellroth, in grösseren Krystallen aber, wie solche durch freiwilliges Verdunsten der Lösung erhalten werden, sehr dunkelroth und besitzt anscheinend die Form rhombischer Prismen. Die Krystalle sind wasserfrei. Auf Zusatz von Chlorbarium zu einer mässig verdünnten Lösung des Monokaliumsalzes erhält man das jodnitrophenolsulphosaure Barium in Form blassgelber seideglänzender Nadeln mit 4 Mol. Krystallwasser. An der Luft verliert dieses Salz seinen Glanz offenbar in Folge des Verlustes von Krystallwasser.

Bei der Einwirkung von Jod auf eine wässrige Lösung von Nitrophenolsulphosäure entsteht ebenfalls Monojodnitrophenolsulphosäure, aber wegen der Schwerlöslichkeit des Jods in Wasser verläuft die Reaction äusserst langsam. Auch bei diesem Versuche wurden, wie beim ersten, nur geringe Spuren von Dijodnitrophenol gebildet.

Ehe die Vff. die Einwirkung von Jod auf die wässrige Lösung versuchten, waren sie der Ansicht, dass vielleicht die Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel auf die Entstehung der Monojodverbindung Einfluss gehabt hätte, und es wurden deshalb vorläufige Versuche, auch unter Anwendung von Chlor und Brom, ausgeführt. Diese ergaben, dass, obgleich beim Jod der Alkohol nur in Folge seines grösseren Lösungsvermögens wirkt, dieses Lösungsmittel gleichwohl bei Chlor und Brom nicht ohne Einfluss ist. Als man auf sorgfältig abgekühlte alkoholische Lösungen von Nitrophenolsulphosäure Brom resp. Chlor einwirken liess, wurden Monobrom- resp. Monochlornitrophenolsulphosäure erhalten. Das Monokaliumsalz der ersteren krystallisirt in blassgelben Nadeln, das Dikaliumsalz in hellrothen Nadeln, welche dem entsprechenden Salze der γ-Bromnitrophenolsulphosäure (s. die vorhergehende Abhandlung) ähneln. Die Chlornitrophenolsulphosäure ist isomer mit der durch Nitriren von Dichlorphenolparasulphosäure erhaltenen; ihr Dikaliumsalz bildet kleine orangegelbe, gut ausgebildete prismatische Nadeln, welche vollständig von dem entsprechenden Salze der zuletzt genannten Säure verschieden sind. Bis jetzt haben die Vff. diese Verbindung noch nicht genauer untersucht, beabsich-

tigen es indess zu thun. Ihre Entstehung zeigt überdies, dass der Bildung von Dichlor- oder Dibromnitrophenol aus einer wässrigen Lösung von Nitrophenolsulphosäure durch Einwirkung von Chlor oder Brom die von Monochlor- und Monobromnitrophenolsulphosäure vorausgeht.

Es ist bekannt, dass Anthracen durch wässrige Salpetersäure nicht nitrirt werden kann, während man in alkoholischer Lösung leicht Mono- und Dinitroanthracen erhält. Annalog konnten Wallach und Wichelhaus (Ber. Chem. Ges. 3. 846) β-Naphtol durch Salpetersäure leicht in Dinitro-β-Naphtol umwandeln, während alle anderen Methoden resultatlos waren. Dagegen hat Griess (Ann. Chem. Pharm. 154. 202) gezeigt, dass Trinitrophenol durch eine wässrige Lösung von Ammoniak leicht zu Diamidonitrophenol umgewandelt wird, während die Reaction mit alkoholischer Lösung mit der Bildung von Amidodinitrophenol aufhört. Alle diese Erfahrungen zeigen den Einfluss, welchen abgeänderte Bedingungen auf den Verlauf einer chemischen Reaction ausüben. (Journ. Chem. Soc. [2] 10. 869.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber photographische Irradiation, von Dr. Deicke. Wie die Photographien der Sonnenfinsterniss im Jahre 1868 entscheidend für unsere Erkenntniss der Natur der Protuberanzen des Sonnenrandes gewesen sind, so haben uns auch die Photographien der Sonnenfinsternisse in den Jahren 1870 und 1871 einen sicheren Anhalt gegeben über die bis dahin streitige Ansicht von der Sonnencorona. Bei jeder Sonnenfinsterniss ist bekanntlich die schwarze Scheibe des Mondes, welche die Sonne bedeckt, umgeben von einem matten Lichtscheine, welcher der ganzen Erscheinung ein so erhabenes Ansehen giebt. Dieser Lichtschein, dem man den Namen Corona der Sonne gegeben hat, verliert sich allmälig in den Himmelsraum; man schätzt seine Ausdehnung auf mehr als eine Million Meilen. Er ist jedenfalls auch mit die Ursache, dass zur Zeit der totalen Finsterniss keine absolute Dunkelheit, sondern nur eine tiefe Dämmerung eintritt. Die Untersuchung des Lichtes der Corona durch das Polariskop bei früheren Finsternissen führte zu keiner sicheren Entscheidung über die Frage, ob sie eigenes oder reflectirtes Licht enthält; ja man war sogar getheilter Meinung, ob sie der Sonne selbst angehöre oder ihren Grund in der Atmosphäre der Erde oder in dem Medium habe, das den Himmelsraum zwischen der Sonne und dem Monde erfüllt.

Neuerdings haben nun auch die beiden Wissenschaften der Neuzeit, die Photographie und die Spectralanalyse, sich der Untersuchung dieser Frage unterzogen, und aus ihren gewonnenen Resultaten ist denn die Ansicht allgemein zur Geltung gelangt, dass die Corona der Sonnenatmosphäre selbst angehört. Ohne auf die Einzelheiten selbst einzugehen, sei hier erwähnt, dass die bei Weitem grösste Wichtigkeit photographischer Aufnahmen darin besteht, dass dieselben eine rein objective wahrheitsgetreue Wiedergabe der Erscheinung geben, welche durch keine Handzeichnung eines Beobachters je ersetzt werden kann; denn es hat sich bei früheren derartigen Aufzeichnungen selten eine genaue Uebereinstimmung derselben selbst von Forschern ergeben, welche an derselben Station oder doch an benachbarten beobachteten.

Beobachten wir nun die in jüngster Zeit angefertigten Photographien der Sonnencorona, so finden wir, dass die Protuberanzen scheinbar über den Rand des dunklen Mondes übergreifen. Eine genauere Prüfung lehrt, dass der ganze Rand des Mondes mehr oder weniger benagt ist und dass die Auszackungen unter den Hervorragungen nur Steigerungen einer Erscheinung sind, welche an allen Theilen des Randes vorkommt, aber verschieden intensiv ist, je nachdem der dunkle Rand des Mondes auf einen helleren oder dunkleren Hintergrund projicirt wird. Diese Erscheinung ist nicht vereinzelt; man findet nämlich in allen überexponirten Photographien leuchtender Objecte auf einem dunklen Hintergrunde die helleren Theile des Bildes umgeben von einem nebligen Scheine oder Lichtkranze, der den Durchmesser des Bildes von den leuchtenden Objecten auf Kosten der weniger hellen vergrössert.

Diese Erscheinung hat man mit dem Namen der photographischen Irradiation bezeichnet. Dieselbe ist besonders von der relativen Helligkeit des Objectes und der seines Hintergrundes abhängig. Es ist daher von der grössten Wichtigkeit, diese Erscheinung nach ihren Ursachen zu erforschen und wo möglich die Mittel kennen zu lernen, durch welche dieselbe vermieden werden kann, wenn es sich um astronomische Photographien handelt, deren Genauigkeit die Grundlage für Rechnungen abgeben sollen, wie dies bei dem Venusdurchgange im Jahre 1874 voraussichtlich der Fall sein wird.

Bei einem solchen Durchgange finden wir die kleine dunkle Venusscheibe in den Rand der hellen Sonnenscheibe eintreten und dieselbe langsam durchziehen, und es handelt sich dabei haupt-

sächlich darum, die Momente des Eintrittes und des Austrittes genau photographisch aufzunehmen. Dass hierbei die Bedingungen eines photographischen Ueberexponirens und damit die Ursachen einer Irradiation in hohem Maasse vorhanden sind, ist einleuchtend, und es ist daher auch gerechtfertigt, dass diese Frage vorher genau studirt wird.

Lindsay und Cowper Ranayard haben sich bereits eingehend mit dieser Erscheinung beschäftigt und die Erfolge ihrer Untersuchungen veröffentlicht (Monthley Notices of the Royal Astronomical Society, June 14. 1872). Vf. theilt aus dem Inhalte dieser Untersuchung Folgendes mit: Untersucht man die Wirkungen der photographischen Irradiation in einem entschieden überexponirten Bilde, so sieht man, dass die nebligen Streifen um die hellen Objecte deutlich in zwei Theile getheilt sind, einen inneren sehr deutlichen Lichtrand, der den Umriss der leuchtenden Objecte einrahmt und einen äusseren viel weniger scharfen Schein. Der innere Lichtrand erblasst allmälig von innen nach aussen zu, und es ist sehr schwierig, ja unmöglich. zu sagen, wo das wirkliche Bild des leuchtenden Objectes aufhört und seine photographische Irradiation anfängt. Während auf der anderen Seite die Grenze zwischen den äusseren und inneren Höfen deutlicher markirt ist, wird es demnach schwierig sein, zu sagen, an welchem Punkte der innere Hof endet.

Es kam nun zunächst darauf an, zu prüfen, ob Reflexionen von der inneren Seite der Platte bei der Irradiation eine Rolle spielen. Zu diesem Zwecke wurden Platten aus Ebonit und aus dem sogen. nicht aktinischen gelben Glase angefertigt. In den überexponirten Bildern auf dem Ebonit war der äussere Hof ganz verschwunden, während in den Photographien auf den Platten von gelbem Glase der äussere Schein noch deutlich erkannt werden kann; er ist jedoch viel blasser, als auf einer gewöhnlichen weissen Glasplatte bei derselben Exposition.

Bringt man ein Stück angefeuchtetes schwarzes Papier auf die Rückseite einer nicht mattirten Platte, so kann der äussere Schein bedeutend reducirt werden, während es sich zeigt, dass, wenn man die vordere und hintere Fläche einer gelben Gasplatte mattirt, und wenn man die Hinterseite mit einem schwarzen Firnisse bedeckt, der äussere Schein fast unmerklich gemacht werden kann, während der innere Irradiationsrand noch so bleibt wie früher.

Aus diesen Versuchen kann der Schluss gezogen werden, dass der äussere Schein durch Reflexion von der Hinterseite der Platte entsteht und die Wirkung des angefeuchteten schwarzen Papieres auf Verminderung der äusseren Irradiation kann erklärt werden durch die Ueberlegung, dass die Aenderung des Brechungsindex beim Uebergange vom Glase in die Haut von Wasser dahinter kleiner ist, als beim Uebergange von Glas in Luft. Daher ist die Reflexion an der Hinterseite der Platte geringer, das meiste Licht kommt in die Wasserschicht und wird dann vom schwarzen Papiere absorbirt. Der äussere Irradiationshof kann somit von nun ab bei der Anfertigung von Photographien nothwendiger Weise überexponirter Bilder vollkommen durch die Anwendung undurchsichtiger Platten vermieden werden. Wenn es aber wichtig sein sollte, dass die Negativs bei durchgehendem Lichte copirt werden können, so kann der äussere Hof zum grossen Theile verhindert werden durch die Anwendung durchsichtiger Platten mit einer Hinterseite von nassem schwarzen Papiere oder dunklem Firniss. Was nun den inneren Irradiationsrand betrifft, so musste, da er sowohl bei undurchsichtigen, wie bei durchsichtigen Platten unverändert blieb, die Ursache seiner Entstehung vorne auf der oberen Fläche der präparirten Platte gesucht werden; d. h. er musste in Beziehung gebracht werden entweder zu irgend einer Thätigkeit, welche in der Dicke der Collodiumschicht vor sich geht, oder von einem optischen Fehler des Instrumentes herrühren.

Um zu bestimmen, ob die Ursache in der Dicke des Collodiums liegt, brachte man ein Elfenbeinlineal mit einem scharfen Rande in unmittelbare Berührung mit der Collodiumhaut. Die Platte mit dem Lineale wurde dann in einer Camera exponirt, so dass das Bild eines glühenden Platindrahtes theils auf die Collodiumhaut, theils auf das Elfenbeinlineal fiel. Als man die Platte aus der Kammer nahm, wurde sie noch einige Secunden lang der Wirkung des Lichtes eines Gasbrenners ausgesetzt, damit sich das Bild von dem Rande des Lineales auf der Collodiumschicht schwach abzeichne. Bei der Entwickelung fand sich nun, dass das Bild des Drahtes scharf abgeschnitten war an der Stelle, welche vom Rande des Lineales eingenommen war. Es war hierdurch sehr klar bewiesen, dass der innere Irradiationsrand nicht von irgend einer chemischen oder anderen Wirkung innerhalb der Dicke des Collodiums herrühre; vielmehr muss er bezogen werden auf die optische Unvollkommenheit des Instrumentes, das auf der Collodiumhaut das Bild erzeugt.

Die Ursache des inneren Irradiationsrandes scheint zu sein, dass jeder Punkt eines leuchtenden Gegenstandes nicht durch einen einzelnen Lichtpunkt in dem hellen Bilde repräsentirt wird; mit anderen Worten, dass der Kreis geringster Diffusion eines Strahles eine Curve von merklicher Fläche ist, deren mittleren und intensivsten Theile sich zuerst auf dem Collodium abbilden.

Einige fernere Versuche wurden angestellt, um zu untersuchen, ob die Grösse der Kreise geringster Brechbarkeit vorzugsweise von der chromatischen Absorption herrühre. Zu diesem Zwecke wurde ein Bad von Kupfersulphatlösung vor einen Gasbrenner gestellt u. ein dreieckiges Diaphragma zwischen die Lösung und die Linse der Kammer. Ein so hergestellter blauer Schirm schien sehr wenig Wirkung auf die Aenderung der Breite des Irradiationsstreifens zu haben, nur das Verhältniss seiner Bildung war etwas verzögert. Ein ähnliches Resultat erhielt man, wenn man ein Stück gelbes Glas vor das Diaphragma brachte; in diesem Falle war aber die Bildung des Randes noch mehr verzögert. (Phot. Arch. **14**. 87.)

Ueber die aus einigen Saarkohlen stammenden Gase, von E. v. Meyer. Zur Untersuchung bediente sich Vf. derselben Methode, welche er früher bei seinen Untersuchungen (C.-Bl. 1872. 301) angewendet hat. Die Austreibung der Gase aus den Kohlen wurde nicht sogleich, sondern immer mehrere Wochen später vorgenommen. Bei den einzelnen Sorten ist dies angegeben: Folgende Kohlensorten wurden analysirt: A. Wahlschieder Flötz: I. Aus der Grundstrecke der 5. Tiefbausohle des Ostfeldes, 120 Mtr. tief; Kohle regelmässig geschichtet, von verwittertem Aussehen, reich an Schwefelkies, Gasentwickelung mässig; II. aus der Grundstrecke der 7. Tiefbausohle des neuen Westfeldes, 152 Mtr. tief; Aussehen im Allgemeinen dem der anderen Kohle ähnlich, nur weniger hart und arm an Schwefelkies. B. Schwalbacher Flötz: III. aus den Abbauarbeiten über der 5. Tiefbausohle, westl. Wetterstrecke 6, Ostfelt, 116 Mtr. tief; Kohle deutlich geschichtet, nicht sehr hart und verhältnissmässig arm an Schwefelkies; IV. aus der Grundstrecke der 7. Tiefbausohle bei Wetterstrecke 6, Ostfeld, 156 Mtr. tief; Kohle bröcklig, von verwittertem Aussehen, mit Schwefelkies reichlich durchsetzt; V. aus den Aufbauarbeiten über der 5. Tiefbausohle des neuen Wetterfeldes, 110 Mtr. tief; Kohle von ziemlich harter, regelmässig geschichteter Structur; VI. aus der im Abteufen begriffenen Wetterstrecke Nr. I unterhalb der 7. Tiefbausohle des neuen Westfeldes, 148 Mtr. tief; Kohle unregelmässig geschichtet, zeigt auf ihren Bruchflächen zahlreiche Verwitterungsproducte von Schwefelkies. C. Grube Geislautern: VII. Flötz Nr. 4, aus der Grundstrecke der 2. Tiefbausohle zwischen den Sprüngen Castor und Pollux, 88 Mtr. tief; Kohle von sehr verwittertem Aussehen, aber deutlicher Schichtung; VIII. Flötz aus Nr. 5, aus den Abbauarbeiten über der Theilungsstrecke Nr. 1 der 2. Tiefbausohle südlich des Castorsprunges, 40 Mtr. tief; Kohle unregelmässig geschichtet, schwefelkiesreich, beinahe Russkohle; IX. Flötz Nr. 6, aus der Grundstrecke der 2. Tiefbausohle, zwischen den Sprüngen Castor und Pollux, 96 Mtr. tief; Kohle deutlich geschichtet, nicht sehr hart. D. Grube Gerhard bei Louisenthal: X. Flötz Anna; XI. Flötz Sophie, XII. Flötz Max. Die letzten drei Kohlensorten hatten äusserlich wesentlich dieselbe Beschaffenheit. Alle zeigten kaum eine Spur von Schichtung, waren sehr hart und von glänzendem muschligen Bruche.

Nummer der Analysen		Zeit der Verarbeitung	CO_2	CH_4	C_2H_6	O	N	100 Grm. lieferten Gas C.-C.
A	I	(2 Wochen)	8,51	63,86	3,88	0,25	23,50	—
		(10 Wochen)	33,66	24,08	4,72	0,81	36,73	42,0
	II	(2 Wochen)	4,85	72,88	—	0	22,27	—
B	III	(3 Wochen)	4,57	51,84	5,92	0,26	37,41	—
		(5—6 Wochen)	49,95	(15,04)		1,39	(33,62)	32,0
	IV	(3—4 Wochen)	38,05	15,06	13,06	1,16	32,40	19,0
	V	(5 Wochen)	29,50	12,44	9,48	3,09	45,49	25,0
	VI	(4 Wochen)	15,22	52,12	—	0,56	32,10	22,5
C	VII	(6 Wochen)	19,19	37,94	3,32	0,97	38,68	26,0
	VIII	(8 Wochen)	35,66	9,46	3,61	2,63	48,64	21,2
	IX	(6 Wochen)	26,12	55,65	—	1,20	17,03	53,0
D	X	(4—5 Wochen)	Spur	91,76	—	—	8,24	188,0
	XI	(4—5 Wochen)	1,83	90,79	—	—	7,38	158,0
	XII	(4—5 Wochen)	2,90	89,93	—	—	7,27	180,0

Ausserdem hat Vf. noch Grubengase aus dem Wahlschieder Flötze, sowie solche aus der Grube Gerhard analysirt. Hierauf, sowie auf alle anderen Einzelheiten der Untersuchung ist zu verweisen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **6**. 389.)

Technische Notizen.

Die neue Glycerin-Raffinerie und Destillerie der Fabrik Eisenbüttel ist zunächst auf die jährliche Production von 30000 Ctr. reinen Glycerins eingerichtet und mit vorzüglichen Apparaten neuester Construction ausgerüstet. Das „doppelt destillirte Glycerin" ist vollkommen der Pharmac. Germanica entsprechend, absolut chemisch rein, farblos, geruchfrei, und kann in jeder Concentration bis zum spec. Gew. 1,260=31° B. (wasserfrei) geliefert werden. Das „einfach destillirte Glycerin" ist speciell für Genusszwecke bestimmt; es ist ebenfalls wasserhell, weinschmeckend und geruchlos und nur durch Spuren von Chlor und Kalk verunreinigt. Das „raffinirte Glycerin" ist farblos, rein und wird bei dessen Bereitung auf die Art der Verwendung, welche es finden soll, besondere Rücksicht genommen; so wird namentlich für Seifenfabriken ein extra reines geruchloses

Glycerin geliefert. Kommt es weder auf Farbe noch auf Geruch an, so dient das IIa. raffinirte, leicht gelbliche Glycerin, während für viele Zwecke das Rohglycerin genügt. Das ordinäre Rohglycerin eignet sich des billigen Preises wegen z. B. für Leder- und Wichsefabrication, Herstellung von Buchdruckwalzenmasse, Warmwasserheizung etc. Von den Industriezweigen, in denen Glycerin Anwendung findet, giebt das Circular der Fabrik folgende alphabetische Zusammenstellung: Anilinfarbenfabrication, Appreturanstalten, Baumwollspinnerei, Bierbrauerei (Glycerinraff I. 24° ist die gebräuchlichste Sorte. In neuerer Zeit findet die Extraction des Hopfens durch Glycerin im Grossen Anwendung. Das Glycerin entzieht dem Hopfen die wirksamsten Stoffe: Gerbstoff, Bitterstoff und ätherische Oele. Hauptsächlich für den Export dürfte dieser Hopfenextract, durch dessen Zusatz ein sehr haltbares Bier erzielt wird, Beachtung verdienen), Buchdruckwalzenmasse (Leim mit Wasser aufgequollen, Glycerin 28° in gleichem Gewichte wie der Leim zugesetzt und so lange erhitzt, als Wasser entweicht. Diese Masse eignet sich ebenfalls zur Darstellung biegsamer Formen), Chocoladenfabrication, Conservirung von Nahrungsmitteln (Früchten, Eiweiss, Eigelb etc.), Copirtinte, Cosmetik (Coldcream, Pomaden, Hautmittel, Haarmittel), Dynamit- und Dualinfabrication, Druckerei, Gasuhrenfüllung (es genügt hierfür ein Glycerin vom spec. Gew. 1,130, welches bei —26° noch flüssig bleibt. Jedoch muss das Glycerin rein sein, da sonst die Gasmesser rasch angegriffen, ja gänzlich unbrauchbar gemacht werden), Gelatinefabrication, Gerberei (Handschuh- und Waschleder), Kammgarnspinnerei, Kattundruckerei, Krappfärberei, Kunstwollfabrication, Lederfabrication (Treibriemen, Sohlleder), Leimfabrication, Leineweberei, Liquerfabrication (Limonaden, Punschessenz), Maschinenschmiere (Reinhalten von Schiesswaffen), Medicin (Glycerinlymphe, Auflösung von Verdauungsfermenten [Pepsin], Glycerinpflaster und Pillenmasse, Lösungsmittel für Alkaloide und Salze, Bäder und Waschungen; Mittel gegen Catarrhal-Affectionen. Collodium. Conservirung anatomischer Präparate. Injectionen, Linimente, Salben), Mostrichfabrication, Nitroglycerinfabrication, Papierfabrication (Pergamentpapier, Copirpapier), Parfümerie (Glycerin hat in hohem Grade die Fähigkeit, Gerüche an sich zu ziehen und eignet sich daher ganz besonders zur Extraction der Blüthengerüche, welche durch Destillation zerstört werden, z. B. Jasmin, Rosen, Reseda), Photographie, Schlichte für Baumwolle und Mousselin (letztere wird bereitet aus 12 Thln. Glycerin, 1 Thl. schwefelsaure Thonerde, 5 Thln. Dextrin und 30 Thln. Wasser. Die Anwendung hat den Vortheil, dass die Mousselinweber nicht mehr auf feuchte Keller beschränkt sind, sondern helle luftige Räume zur Arbeit benutzen können, da das Glycerin die Schlichte vor dem raschen Trocknen schützt), Seifenfabrication, Senffabrication, Stempelfarben, Tabakfabrication (Kautabak, Schnupftabak), Tapetenfabrication, Tuchfabrication, Türkischrothfärberei, Warmwasserheizung, Weinveredlung (Glycerin ist ein Zusatz, der die guten Eigenschaften des Weines in keiner Weise in Frage stellt. Das Glycerin wird dem fertigen ausgegohrenen Weine beim Abstiche bis zu 4 p. c. zugesetzt; es verhindert jede Nachgährung, veredelt den Geschmack und macht den Wein voll und rund. Doch ist es nothwendig, nur destillirtes, fettsäurefreies Glycerin zu verwenden), Weissgerberei, Wichsefabrication, Zeugdruckerei. (Circular d. chem. Fabrik Eisenbüttel.)

Wheeler's Verfahren zum Schweissen von Bessemerstahlabfällen. Bisher waren alle Versuche, Abfälle von Bessemerstahl zu verschweissen, fruchtlos, obschon die Verwaltungen derjenigen Eisenbahnen, welche Stahlschienen und Stahlbandagen eingeführt haben, erkannten, dass die Frage, was mit jenen Abfällen anzufangen sei, entschieden werden müsse. E. Wheeler in Philadelphia ist es nun gelungen, durch Zusammenschweissen derartiger Abfälle mit Stabeisen ein Product zu erzielen, welches für die verschiedenartigsten Zwecke verwendbar ist. Das Princip seiner kürzlich patentirten Erfindung besteht darin, die beiden Metalle, zu einem Packete vereinigt, zusammenzuschweissen und dann durch Auswalzen weiter zu verarbeiten. Die Hauptschwierigkeit bei dieser Arbeit wird dadurch bedingt, dass der Stahl, wenn er auf die Schweisshitze des Eisens gebracht werden soll, durch die hohe Temperatur in sehr schädlicher Weise angegriffen wird, so dass er „verbrennt". Nach Wheeler's Verfahren wird nun die Vereinigung beider Metalle so ausgeführt, dass der Stahl vor dem Verbrennen geschützt ist, indem derselbe in einen möglichst luftdicht angefertigten Mantel von Stabeisen eingeschlossen wird. Diese Erfindung wird angewendet: 1. zur Herstellung von mit einem Ueberzuge von Schmiedeeisen versehenen Stahlkolben, Stahlplatten oder Stahlstäben, bei welchen der Stahl vorherrscht; 2. zur Herstellung von Stahlkerneisen, d. i. von Eisen, welches innen aus Stahl besteht; bei diesem Producte herrscht das Eisen der Menge nach vor; 3. zur Erzeugung einer mechanischen Verbindung von Stahl und Eisen; in welcher der Stahl in solcher Menge vorhanden und in solche Lage gebracht ist, dass Abnutzung und Druck auf ihn wirken. Der Vorzug dieses Verfahrens vor der alten Methode in Bezug auf rasche und billige Verarbeitung von Abfallstahl ist einleuchtend. Gussstahlabfälle, welche jetzt nur durch Umschmelzen verwerthet werden können, lassen sich, wenn sie nach W's. Methode, von Stabeisen umgeben, verarbeitet werden, mittels einer einzigen Operation in fertige Schienen umwandeln, und Abfälle von Bessemerstahl können in Schienen, Stäbe oder Platten von jeder beliebigen Form und von derselben Güte und Gleichartigkeit, wie aus den ursprünglichen Güssen fabricirte, umgewalzt werden. (Mechanic's Magaz., durch Pol. C.-Bl. **27**. 654.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 25. **Chemisches Central-Blatt.** 18. Juni 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7\frac{1}{3}$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Post-anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

O. E. Meyer und **F. Springmühl**, Ueber die *innere Reibung der Gase.* Sechste Abhandlung: Ueber die *Transpiration verschiedener Gase.* (Pogg. Ann. **148**. 526.)

W. C. Röntgen, Bestimmung des *Verhältnisses der specifischen Wärme bei constantem Drucke zu derjenigen bei constantem Volumen für einige Gase.* (Pogg. Ann. **148**. 580.)

L. Boltzmann, Weitere Studien über das *Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **32**. 275.)

F. Zöllner, Ueber die durch strömendes Wasser erzeugten *elektrischen Ströme.* (Pogg. Ann. **148**. 640.)

Fr. Kastner, Neue *Versuche über die singenden Flammen.* Bringt man zwei Flammen von zweckmässiger Grösse in eine Glasröhre, beide ein Drittel der Röhrenlänge vom unteren Ende entfernt, so vibriren sie im Einklange. Dies dauert so lange, als die Flammen getrennt bleiben; so wie sie aber in Berührung gesetzt werden, hört der Ton sogleich auf. Vf. nahm eine Röhre von 0,55 M. Länge, 0,041 äusserem Durchmesser u. 0,0025 M. Glasdicke. Zwei getrennte Wasserstoffgas-Flammen, aus zweckmässig construirten Brennern hervorkommend, 0,183 vom unteren Ende entfernt, gaben, so lange sie getrennt waren, das natürliche fa. Sowie man aber diese Flammen mittels eines sehr einfachen Mechanismus einander nähert, wird der Ton plötzlich unterbrochen. Verändert man die Lage der Flammen, ohne sie zu nähern, bis über ein Drittel der Röhrenlänge, so nimmt der Ton ab, bis zur Mitte der Röhre, wo er gänzlich verschwindet; unterhalb dieses Punktes nimmt dagegen der Ton zu bis zum Viertel der Röhrenlänge. Nähert man an diesem Orte die Flammen einander, so hört der Ton nicht sogleich auf, vielmehr können die beiden Flammen fortfahren zu schwingen wie eine einzige Flamme. Die Interferenz der singenden Flammen entsteht nur unter besonderen Bedingungen. Es ist nöthig, die Länge der Röhren in Harmonie zu setzen mit der Anzahl der Flammen. Die Höhe der Flammen übt nur eine begrenzte Wirkung auf diese Erscheinung aus; aber die Gestalt des Brenners spielt eine wichtige Rolle dabei. Die Gesammtheit der von dem Vf. seit zwei Jahren ausgeführten Versuche hat ihn zur Construction eines musikalischen Instrumentes von ganz neuem, der menschlichen Stimme ähnlichem Klange geführt, welchem er den Namen *Pyrophon* gegeben hat. Dies Instrument besteht aus drei Clavieren, die sich wie in der Orgel verknüpfen lassen; jede Taste des Claviers wird durch einen sehr einfachen Mechanismus in Communication gesetzt mit den Zuleitungsröhren der Flammen in dem Glasrohre. Wenn man die Tasten niederdrückt, trennen sich die Flammen und sofort entsteht der Ton; und sowie man den Druck aufhebt, nähern sich die Flammen und der Ton verschwindet sogleich. (Pogg. Ann. **148**. 658.)

Mousson, Methode zur *Messung der Dispersion in verschiedenen Theilen des Spectrums eines Prismas oder Spektroskops.* (Pogg. Ann. **148**. 660.)

2. Allgemeine Chemie.

Fr. Rüdorff, Ueber die *Löslichkeit von Salzgemischen*. Fortsetzg. Die bisher untersuchten Salze der zweiten Gruppe (C.-Bl. 1873. 337 unt. und 338 ob.) waren isomorph oder konnten doch, wie Eisenvitriol und Kupfervitriol, als solche in gewissem Sinne angesehen werden. Es ist aber die Verdrängung des einen Salzes durch das andere (a. a. O.) nicht auf diese Classe von Salzen beschränkt, sondern dieselbe findet sich auch bei Salzen, welche in ihren chemischen Eigenschaften erheblich verschieden, namentlich nicht isomorph sind; es sind dies aber Salze, welche sich zu wohl krystallisirten Doppelsalzen verbinden. Einige Beispiele mögen dies zeigen. Es wurde soviel von dem betreffenden Doppelsalze unter Erwärmen im Wasser gelöst, dass nach dem Erkalten sich eine merkliche Menge desselben ausgeschieden hatte. In einem bestimmten Volumen der Mutterlauge, welche also eine gesättigte Lösung des Doppelsalzes repräsentirt, wurde eine bestimmte Menge von jedem der beiden Salze unter Erwärmen gelöst und die drei Lösungen auf dieselbe Temperatur abgekühlt. Eine Ausscheidung von Salz hatte in allen Lösungen Statt gefunden und die von diesem abgesonderte Flüssigkeit wurde der Analyse unterworfen. Versuche dieser Art wurden ausgeführt mit folgenden Doppelsalzen: Schwefelsaures Kupferoxydammoniak, schwefelsaures Kupferoxydkali, Ammoniumkupferchlorid, schwefelsaures Zinkoxydammoniak. Die Analysen der Mutterlauge ergeben, dass in den Lösungen dieser Doppelsalze eine Verdrängung des einen Bestandtheiles durch den anderen oder wohl des Doppelsalzes durch einen Bestandtheil Statt findet. Aus diesem Verhalten der Bestandtheile gegen die gesättigte Lösung des Doppelsalzes geht aber auch deutlich hervor, dass eine Bildung wohlgeformter Doppelsalze in den gesättigten Lösungen von Salzgemischen (wie solche von Mulder in einer Monographie [Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water door G. J. Mulder. Rotterdam 1864] angenommen worden ist) nicht gedacht werden kann.

Die folgende Abtheilung der Untersuchung umfasst die Salze mit verschiedenen Basen und Säuren. Es wurden folgende Salzpaare untersucht: Salpetersaures Kali und Chlorammonium, salpetersaures Ammon und Chlorkalium; schwefels. Kali und Chlorammonium, Chlorkalium und schwefelsaures Ammon; schwefelsaures Kali und Chlornatrium, schwefelsaures Natron und Chlorkalium; salpetersaures Kali und Chlornatrium, Chlorkalium und salpetersaures Natron; salpeters. Natron und Chlorammonium, Chlornatrium u. salpetersaures Ammon; salpetersaures Kali und schwefelsaures Ammon, schwefelsaures Kali und salpetersaures Ammon; schwefelsaures Natron und Chlorammonium, schwefels. Ammon und Chlornatrium; schwefelsaures Kali und salpetersaures Natron, schwefelsaures Natron und salpetersaures Kali. Aus den Versuchen geht u. a. hervor, dass die Lösungen, welche man von den Gemischen zweier zusammengehöriger Salzpaare erhält, wenn man diese mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser in Berührung bringt, nicht identisch sind. In Bezug auf weitere Einzelheiten dieser umfassenden Untersuchung ist auf das Original zu verweisen. (Pogg. Ann. **148**. 555.)

3. Anorganische Chemie.

R. Fresenius, *Vermeidung der Explosionen beim Gebrauche von Wasserstoff-Entwickelungs-Apparaten*. Die zwar leicht zu vermeidenden, aber erfahrungsmässig oft vorkommenden Explosionen bei unvorsichtigem Gebrauche von Wasserstoffentwickelungsapparaten lassen sich vollkommen verhüten, wenn man am Ausgangsende des Apparates, also nach der Waschflasche ein kleines Röhrchen einschaltet, welches zwischen Baumwolle eingepresste Scheibchen Drathnetz enthält. (Ztschr. an. Chem. **12**. 73.)

Böttger, Ueber das sogenannte *Ozonwasser*. Vf. macht in einer Nachschrift zu dem Artikel von Behrens über denselben Gegenstand Mittheilungen über Versuche, welche zeigen, dass ein von ihm untersuchtes Fabricat dieser Art salpetrige Säure enthielt, was auch natürlich erscheint, da die Fabricanten Krebs, Kroll u. Comp., wie Vf. in Erfahrung gebracht hat, ihr ozonhaltiges Sauerstoffgas durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf doppelt chromsaures Kali bereiten und das sich hierbei entwickelnde Gas direct in kaltes Wasser einleiten. Nun weiss man, dass das gewöhnliche käufliche doppelt chroms. Kali ein sehr unreines, nicht selten mit Salpeter stark verunreinigtes Salz ist, dass ferner Ozon ein so ausserordentlich kräftig oxydirendes Agens ist, dass ihm selbst Kautschukschläuche, welche zu seiner Fortführung dienen, innerhalb weniger Minuten nicht widerstehen, ja gänzlich durchfressen werden; überdies ist bekannt, dass der Stickstoff der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft dadurch augenblicklich zu salpetriger Säure oxydirt wird, auch ist wohl kaum anzunehmen, dass bei der fabrikmässigen Darstellung solchen Wassers die so schwierige und im Grossen kaum ausführbare Operation der Darstellung von völlig luftfreiem Wasser zur Anwendung kommt, ferner ein so dargestelltes Sauerstoffgas, behufs etwaiger Reinigung von fremdartigen Beimischungen auch durch Aetzkalilauge insofern

nicht geleitet werden darf, weil sonst das sich entwickelnde Ozon dadurch gänzlich zerstört werden würde. Hieraus ersieht man leicht, dass das Berliner sogenannte Ozonwasser keine Spur dieses so heftig oxydirenden Agens enthalten kann, dagegen eine nachweisbare Menge einer Stickstoffverbindung des Sauerstoffes, resp. Untersalpetersäure, enthalten muss. Letzteres lässt sich ausser auf dem oben bezeichneten Wege auch noch recht schlagend durch Anwendung des von Braun angegebenen Reagens mittels conc. Schwefelsäure und einer schwefelsauren Anilinlösung, desgleichen auf eine recht elegante Weise durch Hinzutröpfeln einiger Tropfen des etwas abgedampften Wassers zu einer schwefelsauren Lösung von Diphenylamin constatiren. Ozon wäre überdies gewiss auch schon längst im Gewitterregen entdeckt und beobachtet worden, wenn Wasser überhaupt ein Absorptionsmittel von Ozon abgäbe, aber bis jetzt hat man nur salpetrigsaures und salpetersaures Ammoniak und hin und wieder auch wohl Spuren von Wasserstoffsuperoxyd darin nachweisen können, niemals aber Ozon. Dass mit dem Berliner Ozonwasser als „wirksames Arzneimittel" ein wahrer Schwindel getrieben wird, liegt hiernach auf der Hand. (Pol. Notizbl. **28.** 149.)

R. Schneider, Ueber *neue Schwefelsalze.* In dieser neuesten Fortsetzung seiner früheren Versuche (C.-Bl. 1870. 102. 572; 1871. 116. 241. 491.) beschreibt Vf. das Kalium-palladium-Sulphopalladat, das Silberpalladium-Sulphopalladat, Tetraplatin-Sulphostannat und das Tetraplatin-Sulphoplatinat. (Pogg. Ann. **148.** 625.)

4. Organische Chemie.

Fr. Hinterberger, Ueber das *Excretin.* Das Excretin wurde von Marcet (Chem. C.-Bl. 1860. 586.) in den Excrementen des Menschen entdeckt und für einen schwefelhaltigen Körper von der Formel $\Theta_{78}H_{156}S\Theta_2$ erklärt. Bei einer Untersuchung seiner frischen Excremente, welche er seit 3 Jahren fortsetzte, erhielt Vf. von 100 Pfund 8 Grm. reines Excretin. Das Excretin der verschiedenen Darstellungsweisen enthielt manchmal 2,8 und auch mehr Procente Schwefel u. häufig 0,6 bis 7 p. c. Stickstoff. Dieses Verhalten, sowie der Umstand, dass seine Analysen mit der Analyse von Marcet nicht stimmten, brachten den Vf. zu der Vermuthung, dass man es hier mit einem unreinen Körper zu thun habe. Es ist ihm in der That gelungen, das Excretin frei von Schwefel und Stickstoff zu erhalten u. mit Hilfe einer Bromverbindung die empirische Formel des Excretins festzustellen. Die Darstellung bestand in Folgendem: 214 Grm. der frischen Excremente wurden täglich mit 350 C.-C. Weingeist von 90 Vol. p. c. ausgekocht. Hierzu diente eine Flasche von Weissblech von 16 Cmtr. Höhe und 11 Cmtr. Durchmesser, welche mit einem Rückflusskühler verbunden war. Die erhaltene weingeistige Lösung wurde auf ein faltiges Filter gegossen, und der Rückstand in der Flasche nochmals mit 175 C.-C. Weingeist von 90 Vol. p. c. ausgezogen. Die weingeistige Lösung ist dunkelbraun, und setzt nach 8tägigem Stehen einen Niederschlag ab, welcher in trocknem Zustande beinahe schwarz ist. Dieser Niederschlag besteht aus Excretin u. dem Magnesiumsalze einer Gallensäure oder einer neuen Säure. Dieses Magnesiumsalz ist sehr schwer in Weingeist löslich, lässt sich durch Krystallisation von dem leicht löslichen Excretin trennen, und lieferte bis jetzt die Formel $\Theta_{58}H_{118}MgN\Theta_{11}$. Wenn es sich darum handelt, reines Excretin darzustellen, bekümmert man sich nicht um den Niederschlag, welcher sich freiwillig aus der weingeistigen Lösung der Excremente absetzt. Man sammelt vielmehr diesen Niederschlag auf einem Filter, versetzt das Filtrat mit 20 C.-C. Kalkmilch, welche etwa 1,5 Grm. Kalk enthält, und verdünnt die Flüssigkeit mit 500 C.-C. Wasser. Es entsteht ein lichtbrauner Niederschlag, welcher neben anderen Substanzen das Excretin enthält. Dieser Niederschlag wird nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen u. an der Luft getrocknet. Von 38 Pfd. der frischen Excremente erhält man 142 Grm. des Kalkniederschlages, welcher das Excretin enthält. 36 Grm. des lufttrocknen Kalkniederschlages kocht man in einer Blechflasche unter Anwendung des Rückflusskühlers mit einer Mischung von 75 C.-C. Weingeist von 90 Vol. p. c. und 75 C.-C. Aether, filtrirt und kocht den ungelösten Rückstand abermals mit 75 C.-C. Weingeist und 75 C.-C Aether aus. Lässt man das gelbe Filtrat 8 Tage bei einer Temperatur unter 0° ruhig stehen, so scheidet sich alles Excretin in Form von gelben nadelförmigen Krystallen ab, welche zu halbkugelartigen Gruppen vereinigt sind. Dieses rohe Excretin sammelt man auf einem Filter, wäscht es nicht mit Weingeist aus und trocknet es, ohne zu pressen, an der Luft. Hat man etwa 5 Grm. des rohen Excretins, so reinigt man dasselbe durch Umkrystallisiren. Hierzu benutzt man Weingeist von 95 Vol. p. c. und Blutkohle, wiederholt dasselbe 4—5 mal und sorgt dafür, dass die Krystallisation immer bei einer Temperatur unter 0° vor sich geht. Erhitzt man das so erhaltene Excretin mit Kalium in einer kleinen Eprouvette und behandelt den Rückstand nach dem Verbrennen des Kaliums mit wenig Wasser, so erhält man eine Lösung, welche eine verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium nicht violet färbt, mithin frei von Schwefel ist. Unreines schwefelhaltiges Excretin lässt sich auch durch Destillation mit der 100fachen Menge Kalk schwefelfrei darstellen, scheint aber hierbei die Eigenschaft, zu krystallisiren, einzubüssen, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Die Analyse ergab als einfachste Formel $\Theta_{20}H_{36}\Theta$. Das Cholesterin, $\Theta_{26}H_{44}\Theta$, kommt dem

Excretin in der procentischen Zusammensetzung nahe. Das Cholesterin löst sich aber schwerer in Eisessig als das Excretin. Die Lösung des Cholesterins in Eisessig zeigt unter dem Mikroskope schöne seideglänzende sechseitige Prismen, während die Lösung des Excretins in Eisessig kugelige Massen bildet. Das Cholesterin giebt mit Brom ein Substitutionsproduct mit 7 Atomen Brom u. ein Additionsproduct mit 2 Atomen Brom, während das Excretin sich in folgender Weise verhält: Behandelt man das Excretin mit Brom, so entsteht unter Erwärmung u. Entwickelung von Bromwasserstoff eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche beim Uebergiessen mit Aether zu einer braunen harzartigen Masse zusammenballt. Kocht man diese Masse nach dem Verjagen des freien Broms mit einer Mischung von Alkohol u. Aether, so löst sie sich. Die Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten harte spröde, zu Kugeln vereinigte Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren farblos werden. Das erhaltene Bromproduct ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, leicht löslich in alkoholhaltigem Aether und schmilzt beim Erhitzen im Wasserbade. Seine Zusammensetzung ist $\Theta_{20}H_{34}Br_2\Theta$. Während es hiernach leicht ist, aus dem Excretin ein krystallisirtes Dibromexcretin darzustellen, gelang es nicht, das Chlorexcretin zu bereiten. Versetzt man nämlich die weingeistige Lösung des Excretins mit Wasser, fügt zur erhaltenen Emulsion Chlorwasser und schüttelt, so erhält man beim Verdunsten eine farblose syrupartige Masse. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. **66**. 252.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Jos. Böhm, Ueber die *Respiration von Landpflanzen*. Vf. fand bei Versuchen über die Zerlegung der Kohlensäure durch grüne insolirte Blätter von Landpflanzen in einer Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff, dass die Menge des aufgetretenen Sauerstoffes stets grösser war, als das Volumen der verschwundenen Kohlensäure; bisweilen übertraf diese Differenz sogar das Volumen des Versuchsblattes. Um die räthselhafte Provenienz dieses Gasüberschusses kennen zu lernen, musste die in Geweben lebender Pflanzen enthaltene Luft untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurden die betreffenden Objecte in oft überbarometerlange, mit Quecksilber gefüllte Röhren eingeführt. Wider alle Erwartung war aber die Quantität des auf diese Weise aus Blättern und Zweigen entwickelten Gases eine ganz enorme; das so erhaltene Gas bestand fast nur aus Kohlensäure. Weitere Versuche zeigten, dass hierbei das Quecksilber als solches keine Rolle spielt. Werden nämlich lebende Gewebe von Landpflanzen in eine sauerstofffreie Atmosphäre gebracht, so entbinden sie sofort Kohlensäure und zwar so lange, als sie überhaupt leben; grüne Blätter, bei einer Temperatur von beiläufig 20° C., gegen 48 Stunden. Die Menge der so erzeugten Kohlensäure variirt bei sonst gleichen Bedingungen in hohem Grade mit der Temperatur. Diese Erscheinung der Kohlensäureentwickelung von lebenden Pflanzen in sauerstofffreiem Medium ist ganz analog der Function der Bierhefe, besonders bei deren sogenannten Selbstgährung; es schaffen sich die von Sauerstoff abgeschlossenen Organismen die zur Abwickelung ihrer Lebensprocesse nöthigen Kräfte durch „innere Verbrennung". (Adolf Mayer.) Werden grüne Blätter von Landpflanzen in Wasserstoffgas insolirt, so erfolgt nur eine sehr geringe Vergrösserung des Gasvolumens, bei dessen Analyse sich etwas Sauerstoff findet. Es reichen nämlich nur Spuren von dem eben genannten Gase hin, um bei chlorophyllhaltigen Pflanzen im Sonnenlichte die normale Respiration zu unterhalten. Werden grüne Blätter jedoch zuerst 3—4 Stunden bei Lichtabschluss u. einer Temperatur von beiläufig 20° C. in Wasserstoffgas eingeschlossen und dann insolirt, so findet man oft 1—2 C.-C. Sauerstoff. Blätter, welche länger als 12—15 Stunden bei Lichtabschluss im Dunkeln in Wasserstoff eingeschlossen wurden, fahren dann auch im Sonnenlichte fort, Kohlensäure zu erzeugen; sie haben die Fähigkeit verloren, sich den zur normalen Respiration nöthigen Sauerstoff aus Kohlensäure zu erzeugen. Atmosphärische Luft, in welche Juglansblätter im Sonnenlichte eingeschlossen wurden, blieb bei 30° C. in quantitativer und qualitativer Beziehung ungeändert; bei einer Temperatur aber von 39—40° C. einerseits u. von 6—10° andererseits wurde durch den Respirationsprocess mehr Kohlensäure gebildet als zerlegt. Ebenso wie im Dunkeln verhielten sich Juglansblätter in einer indifferenten irrespirablen Atmosphäre bei Einwirkung von jenem Lichte, welches durch eine Lösung von Kupferoxydammoniak fast aller gelben und rothen Strahlen beraubt war. Es wurde nicht nur keine Kohlensäure zerlegt, sondern erzeugt. Dasselbe war der Fall bei Beleuchtung der Apparate mit Gaslicht. Correspondirende Versuche mit Wasserpflanzen ergaben mancherlei abweichende Resultate, welche durch weitere Untersuchungen zu vervollständigen sich der Vf. vorbehält. Zum Schlusse der Abhandlung wird bemerkt, dass man reines Knallgas mit Sicherheit nur dann erhält, wenn man den elektrolytischen Apparat in kochend heisses Wasser stellt. Es ist dies bei den in Rede stehenden Versuchen, wo es sich oft nur um sehr geringe Sauerstoffmengen handelt, von besonderer Wichtigkeit. (Wien. Anz. 1873. 44.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Schrauf, *Mineralogische Beobachtungen.* 5. Reihe. Die Mittheilung umfasst eine monographische Bearbeitung der Mineralien und künstlichen Substanzen aus der Gruppe des Brochantits. Einzelne Capitel sind der Literatur, den paragenetischen und chemischen Verhältnissen dieser Gruppe gewidmet. Die Untersuchung führte zur Trennung der Gruppe in 4 Typen, von denen der erste vollkommen scharf auskrystallisirt vorkommt. Typus I. Varietät *a*, *b*, von Rezbanya. Flächen: (010), (110), (212), (120), (012), (616). — Zwillingsfläche *a* (100). Triclin. $a:b:c = 0{,}810344:1:0{,}494643$. — $\xi = 89^0\ 51'$; $\eta = 90^0\ 22'$; $\zeta = 89^0\ 2^1/_2'$. Diesem Typus sind Brochantite von Russland und von Cornwall (an letzteren die Flächen 136. 532 beobachtet) zuzuzählen. Typus II. Warringtonit und Varietät *c* von Rezbanya. (010), (110), (010), (201) (012), (313), (12·1·4). Typus III. von Nischne Tagilsk (010), (110), (011), Säulenförmig nach (011). Typus IV. Varietät *d* von Rezbanya und Königin Levy's. (730), (610), (012), (010), (201), (12,1.4). Zahlreiche nicht krystallisirte Vorkommnisse diverser Fundorte wurden in die Untersuchung einbezogen. Die *Darstellung künstlicher Brochantits* ward versucht; die Beziehung des Brochantits zu Atacamit und Malachit besprochen.

Ferner berichtet der Vf. über die Resultate seiner Untersuchungen an den nachfolgenden Mineralien: Genauere Messungen am *Brookit* haben ergeben, dass an dieser Mineralspecies drei Typen zu unterscheiden sind. Wird *e* Miller = 122 gesetzt, so sind die Charakteristiken dieser Typen: Typus I. Graubraune Varietät von Tavistok. Monoclin: $a:b:c = 0{,}840269:1:0{,}926735$; $\eta = 90^0\ 35'$. Typus II. von Ulster Cy. $a:b:c = 0{,}84693:1:0{,}93795$; $\eta = 90^0\ 39'$. Typus III. durchsichtig roth von Tavistock und von Russland. $a:b:c = 0{,}841419:1:0{,}943441$; $\eta = 90^0\ 6^1/_2'$. Zwillinge nach *a* und *c*. Neu sind die Flächen (4.11.14). (4.10.13); (7.5.14) an I; und (256) (1.22.12) an III. Das Krystallsystem des Bombiccit ward bestimmt zu $a:b:c = 2{,}012:1:0{,}959$ — $\xi = 89^0\ 9'$; $\eta = 88^0\ 12$; $\zeta = 94^0\ 37'$. Die Isomorphie des Kalomel mit Anatas wird durch Messung und Spaltbarkeit bestätigt. Das Parametersystem der erstgenannten Mineralspecies ist 1:1:11,72291. Die neuen Formen (221), (331), (558), (559), (164), (142), (1.8.10), (5.14.10) wurden beobachtet. An der Mineralspecies Bournonit ward für den Fundort Lisceard die Combination der kreisläufigen Juxtapositionszwillingsbildung mit gleichzeitiger Penetration sichergestellt. Zwillinge von Silberwiese, Pribram und Wolfsberg wurden untersucht. (Wien. Anz. 1873. 59.)

7. Analytische Chemie.

H. Fresenius, Zur Feststellung des *Titers der Normalsäuren.* Vf. hat den von Hartley gemachten Vorschlag (C.-Bl. 1873. 281) zur volumetrischen Bestimmung der Säuren geprüft und Resultate erhalten, welche so nahe übereinstimmten, als es bei derartigen Titrirungen überhaupt möglich ist; es kamen beim Titriren mit Normalsalzsäure nur Differenzen vor, welche durch Unterschiede von 0,1—0,15 C.-C. im Ablesen bedingt wurden. (Ztschr. an. Chem. **12.** 89.)

R. Fresenius, Ueber die *Analyse der Nickel- und Kobalterze,* des Nickelsteins u. ähnlicher Hüttenproducte, sowie über eine bequeme und genaue Methode zur *Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt.* Vf. hatte die Analyse eines Nickelsteins ausgeführt u. darin 19,63 p. c. gefunden, während ein anderer Chemiker in demselben Mineral im Durchschnitte 21,85 (ein dritter sogar 25,46 p. c.) Nickel + Kobalt gefunden. Er wiederholte die Analyse genau nach dem von dem zweiten Chemiker eingehaltenen Verfahren und erhielt 21,72 p. c. Zugleich gelang es ihm nachzuweisen, worin die Ursache der Differenz lag. Er beschreibt nun ein Verfahren zur Analyse nickel- und kobalthaltiger Erze, welches zwar, abgesehen von einer früher nicht angewandten Methode zur Trennung von Nickel u. Kobalt von Zink — keine neuen Trennungsmethoden, sondern nur bewährte alte Methoden in richtiger Combination enthält und gute Resultate giebt. Es ist hierbei jedoch nur der Fall ins Auge gefasst, dass bloss der Gehalt an Nickel und Kobalt ermittelt werden soll. Das Verfahren besteht in Folgendem: Man behandelt das fein gepulverte Mineral oder Hüttenproduct mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure bis alles Lösliche gelöst ist, verdampft wiederholt mit Salzsäure bis fast zur Trockne, um den Ueberschuss der Salpetersäure zu verjagen, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf und filtrirt. Bleibt ein Rückstand, der völlig weiss ist, so schmelzt man denselben mit saurem schwefelsauren Kali, behandelt die Schmelze mit Salzsäure und Wasser und filtrirt die Lösung zur ersten. Man fällt jetzt aus der Salzsäure in genügender Menge enthaltenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff alle fällbaren Metalle aus, wobei es sich empfiehlt das Gas erst bei etwa 70° C., dann auch noch in der Kälte einzuleiten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird erst so, dann unter allmäligem Zusatze von Salpetersäure erhitzt, so dass das Eisenoxydul völlig in Eisenoxyd übergeht. Man setzt nunmehr Ammon im Ueberschusse zu, filtrirt das unreine Eisenoxydhydrat ab, wäscht es etwas aus, löst es in Salzsäure, verdünnt die Lösung stark, setzt Salmiak zu,

und dann in der Kälte so lange eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammon, bis die Flüssigkeit ein trübliches Ansehen annimmt, aber noch keinen Niederschlag erkennen lässt. Beim Stehen darf sie nicht wieder klar, sondern sie muss eher trüber werden. Die Reaction der Flüssigkeit ist in diesem Zeitpunkte noch eine deutlich saure. Man erhitzt jetzt zum Sieden, wäscht den Niederschlag von basischem Eisenoxydsalze erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedend heissem Wasser aus und prüft alsdann einen Theil des basischen Eisensalzes durch Lösen in Salzsäure, Wiederholen der basischen Fällung und Prüfung des Filtrates mit Schwefelammonium, ob dasselbe auch sicher ganz nickelfrei ist. Fände sich bei dieser Operation noch ein kleiner Nickelgehalt, so müsste der ganze Niederschlag in Salzsäure gelöst und das Eisenoxyd nochmals in gleicher Weise als basisches Salz abgeschieden werden. Die zwei, beziehungsweise drei Filtrate, welche das Nickel u. Kobalt enthalten, werden nun zunächst mit Essigsäure angesäuert und durch Abdampfen concentrirt. Scheidet sich dabei eine geringe Menge eines Niederschlages (Eisenoxyd- oder Thonerde-Hydrat) aus, so filtrirt man ab, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt mit Ammon im Ueberschusse u. wiederholt diese Operation noch einmal. Die abfiltrirte, genügend eingeengte, alles Nickel und Kobalt enthaltende Lösung versetzt man nunmehr mit kohlensaurem Natron, bis die Reaction deutlich alkalisch ist, fügt Essigsäure zu bis zum starken Vorwalten, setzt zu der klaren Flüssigkeit 30—50 C.-C. einer Lösung von essigsaurem Natron (1:10) u. leitet in die auf etwa 70° C.-C. erwärmte Flüssigkeit andauernd Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten. Nach beendigter Ausfällung filtrirt man den Niederschlag von Schwefelnickel und Schwefelkobalt ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Das Filtrat concentrirt man durch Eindampfen, setzt Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und dann Essigsäure zu u. gewinnt so oft noch eine zweite geringe Fällung von Schwefelnickel und Schwefelkobalt. Der Vorsicht halber prüfe man das Filtrat in gleicher Weise nochmals, um ganz sicher zu sein, alles Nickel u. Kobalt in Gestalt von Schwefelmetallen zu haben. Man behandelt nun das getrocknete Schwefelnickel und Schwefelkobalt sammt der Filterasche mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung u. Lösung der Metalle, verdampft mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu verjagen, verdünnt mit Wasser, filtrirt u. fällt die Lösung, am besten in einer grossen Platinschale, mit reiner Kalilauge. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Vollständigste durch Decantation und zuletzt auf dem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen, an der Luft bis zur völligen Einäscherung des Filters erhitzt und im Rose'schen Tiegel im Strome reinen Wasserstoffes geglüht bis zu völlig constantem Gewichte. Man behandelt nun zunächst das metallische Nickel u. Kobalt im Tiegel mit siedendem Wasser. Sollte dies alkalische Reaction, Gehalt an Chlor oder Schwefelsäure zeigen und auf Platinblech verdampft einen Rückstand lassen, so müsste man die Metalle mit siedendem Wasser erschöpfen, nochmals im Wasserstoffstrome glühen und wieder wägen. Die Metalle löst man nunmehr in Salpetersäure, wobei in der Regel eine geringe Menge Kieselsäure ungelöst bleibt. Man sammelt sie auf einem kleinen Filterchen und bestimmt ihr Gewicht. Die salpetersaure Lösung neutralisirt man fast mit Ammon, fügt dann kohlens. Ammon im Ueberschusse zu, erwärmt gelinde längere Zeit, filtrirt den meist entstehenden geringen Niederschlag von Eisenoxydhydrat u. Thonerdehydrat ab, löst ihn in Salzsäure, fällt die Lösung in gleicher Weise nochmals mit kohlensaurem Ammon, glüht den kleinen Niederschlag erst so, dann im Wasserstrome u. zieht sein Gewicht sammt dem der Kieselsäure von dem Gewichte der Metalle ab. Wie leicht zu ersehen, wird es in den meisten Fällen zulässig und zeitersparend sein, das kleine Filter mit Kieselsäure und das mit Thonerde und Eisenoxyd in demselben Tiegelchen einzuäschern und somit — nach dem Glühen im Wasserstoffstrome — beide Verunreinigungen zusammen zu wägen. Sollte jedoch die Kieselsäure oder die Thonerde etc. in Folge eines Gehaltes an Kobalt bläulich erscheinen, so müsste jene oder diese mit etwas kohlensaurem Alkali geschmolzen und dann die Kieselsäure, beziehungsweise Thonerde etc. rein abgeschieden u. zur Wägung gebracht werden. — Enthalten die Erze oder Hüttenproducte *Zink*, so würde das nach dem angegebenen Gange erhaltene Nickel + Kobalt zinkhaltig sein, weil das Zink weder beim Fällen der Oxydhydrate mit überschüssiger Kalilauge, noch beim Glühen der Oxyde im Wasserstoffstrome irgend vollständig entfernt werden kann. Man versetzt daher in diesem Falle die durch Auflösung des Schwefelnickels u. Schwefelkobalts erhaltene salzsaure Lösung, nachdem man sie auf ein kleines Volumen gebracht hat, mit kleinkrystallisirtem reinen Salmiak u. zwar mit so viel, dass auf 0,2 Grm. Zinkoxyd etwa 5 Grm. Salmiak kommen, trocknet die feuchte Salzmasse auf dem Wasserbade ein u. erhitzt vorsichtig, bis aller Salmiak u. mit diesem alles Zink entfernt ist. Man löst den Rückstand, der aus metallischem Nickel und Kobalt besteht, in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, verdampft den grössten Theil der überschüssigen freien Säure, fällt dann mit Kalilauge und behandelt überhaupt im Weiteren ganz wie oben angegeben. Beim Glühen von Chlorkobalt oder Chlornickel mit Salmiak entsteht nicht der geringste Verlust an diesen Metallen, während das Zink leicht u. vollständig entfernt wird. — Sollen Nickel u. Kobalt gesondert bestimmt werden, so verdampft man die ammoniakalischen Filtrate, welche bei Bestimmung der den Metallen beigemengten Verunreinigungen erhalten worden sind, zur

Trockne, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Erhitzen, löst den Rückstand in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und scheidet, wenn viel Nickel u. wenig Kobalt zugegen, letzteres als salpetrigsaures Kobaltoxydkali ab; ist dagegen viel Kobalt u. wenig Nickel zugegen, so empfiehlt es sich weit mehr, die Lösung der Chlormetalle mit Cyankaliumlösung im Ueberschusse zu versetzen u. aus der Flüssigkeit, nach Zusatz reiner Kalilauge, das Nickel durch Erwärmen mit Brom als schwarzes Nickeloxydhydrat niederzuschlagen. Im ersteren Falle löst man das salpetrigsaure Kobaltoxydkali, im letzteren das Nickeloxydhydrat in Salzsäure, fällt mit Kalilauge und bestimmt als Metall. Aber auch bei diesen Bestimmungen muss der Wägung eine Prüfung auf Kieselsäure und in kohlensaurem Ammon unlösliche Verunreinigungen folgen. (Ztschr. an. Chem. **12**. 66.)

Linnemann, *Trennung der Propionsäure von Ameisensäure und Essigsäure*. Dampft man ein Gemenge dieser drei Säuren mit überschüssiger Säure und Bleioxyd zur Trockne ein, so zieht kaltes Wasser aus dem Rückstande fast nur basisch-propionsaures Bleioxyd aus, welches beim Erhitzen der filtrirten Lösung wieder ausfällt. Filtrirt man darauf heiss, so bleiben die kleinen Mengen von ameisensaurem und essigsaurem Bleioxyde in Lösung und filtriren vollends ab. Da das basisch-akrylsaure Bleioxyd gleichfalls fast ganz unlöslich in kaltem Wasser ist, so giebt das erwähnte Bleisalz ein Mittel an die Hand, selbst kleine Mengen von Propionsäure neben *Akrylsäure* zu erkennen u. von derselben zu trennen. Ebenso lässt sich die falsche Propionsäure, die sog. Butteressigsäure, mit Hülfe dieses Salzes erkennen. Man erhält eben dieses charakteristische Bleisalz nicht. Bei einer näheren Prüfung aber das angebliche Auftreten von Propionsäure, namentlich als Gährungsproduct, wird man mit Hülfe dieses Bleisalzes finden, dass nur Buttersäure u. Essigsäure vorliegen. Nach den von Linnemann mitgetheilten Belegen gelingt die Trennung von Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure selbst mit kleinen Mengen. (Ztschr. an. Chem. **12**. 96.)

H. Köhler, In wieweit und in welchem Sinne sind *physiologische Versuche an Thieren* als Unterstützungsmittel des *forensischen Nachweises giftiger Alkaloide und Glykoside* zulässig? (Arch. Pharm. [3] **2**. 244.)

S. L. Schenk, Zur *Pettenkofer'schen Gallenprobe*. (Ztschr. an. Chem. **12**. 119.)

R. Weyrich, Ueber die verschiedenen *Methoden zur quantitativen Bestimmung des Caffeins*. (Ztchr. an. Chem. **12**. 104.)

Al. Müller, Eine Methode zur *Analyse von Käsesorten*. (Ztschr. an. Chem. **12**. 111.)

E. Salkowski, Ueber die *Verbindung des Traubenzuckers mit Kupfer* u. die *Trommer'sche Probe*. (Ztschr. an. Chem. **12**. 98.)

J. W. Berg, *Entdeckung von Blut* in Flüssigkeiten, in welchen es sich in äusserst geringen Mengen findet. Vor Kurzem sind zwei neue Methoden zur Auffindung von Blut in Flüssigkeiten veröffentlicht worden. Die eine rührt von J. W. Gunning u. J. van Geuns (C.-Bl. 1871. 37.), die andere von H. Struve (C.-Bl. 1872. 392) her. Vf. hat auf den Wunsch von Sternberg u. unter dessen Leitung diese beiden Methoden einer Prüfung unterworfen. — Gu. u. Ge. benutzten essigs. Zinkoxyd zur Ausfällung des Blutfarbstoffes, Struve dagegen Tannin. Nach beiden Methoden erhält man zuletzt einen Niederschlag, welchen man der Teichmann'schen Häminprobe unterwirft. Es ist klar, dass die grössere oder geringere Reinheit der bluthaltigen Flüssigkeit u. vor Allem deren Gehalt an anderen durch dasselbe Fällungsmittel präcipitirbaren Stoffen nicht ohne einen wesentlichen Einfluss auf den Erfolg der Reaction ist. Am leichtesten ist somit die Entdeckung von Blutfarbstoff, wenn er in reinem Wasser gelöst ist. So lässt er z. B. nach Gunning u. Geuns sich noch mit Leichtigkeit mittels essigsauren Zinkoxydes abscheiden, wenn Jemand seine blutigen Hände in einem Eimer Wasser gewaschen hat, ohne dass der Farbstoff hierbei in solcher Quantität vorhanden ist, dass das Wasser davon gefärbt wird. Um eine etwas bestimmtere Vorstellung über die geringen Mengen Blut, welche aus reinen Wasserlösungen ohne Schwierigkeit ausgefällt werden können, zu erhalten, versetzte Vf. 1200 C.-C. mit 2 Tropfen Blut u. nachher mit essigsaurem Zinkoxyd, andererseits beinahe 1½ Liter Wasser mit 1 Tropfen Blut u. nachher mit Gerbsäure; in beiden Fällen erhielt er so grosse Niederschläge, dass sie nach vorsichtigem Abheben des Wassers auf ein Filtrum gebracht werden konnten und vollkommen dazu ausreichten, mit ihnen mehrere Häminproben anzustellen. Mit derselben Leichtigkeit gelingt es aber nicht, durch die Teichmann'sche Probe Blutfarbstoff in den Niederschlägen zu entdecken, welche auf dieselbe Weise aus unreineren Flüssigkeiten, z. B. Urin, erhalten werden. Sowohl Gerbsäure wie essigsaures Zinkoxyd bringen nämlich auch in blutfreiem Urine sehr voluminöse Niederschläge zu Wege. Nichts desto weniger können auch im Urine durch diese Reactionen geringere Quantitäten als mit einem bisher gekannten Mittel entdeckt werden. Was zuerst das essigs. Zinkoxyd betrifft, so fällt es, im Ueberschusse zugesetzt, aus schwachsaurem Urin die Phosphate in Form von phosphorsaurem Zinkoxyd aus. Durch Zusatz von etwas Essigsäure und Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittel, wird die Ausfällung der Phosphate verhindert. Am passendsten dürfte Essigsäure erst nach dem essigsauren Zinkoxyde zugesetzt werden. Wichtig ist es, ferner zu beobachten, dass man die obenstehende Flüssigkeit nicht eher abhebt, ehe sie vollkommen klar ist und der ganze Niederschlag sich absetzt, weil in dem Falle, dass nicht soviel Essigsäure zuge-

setzt wird, als nöthig ist, um die Phosphate vollständig zu lösen, sich diese als specifisch schwerer weit rascher als Hämatin-Zinkoxyd absetzen, welches, wenn der Urin dagegen hinreichend lange steht, eine rothbraune Schicht auf der hellen Phosphorschicht bildet. Nach einer solchen Verfahrungsweise glückte es dem Vf. in 300 C.-C. Urin, mit 2 Tropfen Blut versetzt, dessen Anwesenheit zu constatiren. Noch empfindlicher scheint Struve's Methode zu sein. Gerbsäure veranlasst sicher auch eine nicht unbedeutende Fällung in Urin. Der grösste Theil davon löst sich jedoch wieder bei Zusatz von Essigsäure und die darin unlöslichen Theile scheinen nicht sehr hinderlich bei Anstellung der Häminprobe zu sein und kann von Absetzenlassen und Aufsammeln des Niederschlages abgesehen werden, wenn der Blutfarbstoff nur in geringen Mengen vorkommt. Mit Gerbsäure gelang es, aus 450 C.-C. mit einem Tropfen Blut versetzten Urin den Blutfarbstoff auszufällen und aus der Fällung durch die Teichmann'sche Probe schöne Häminkrystalle zu erhalten. Als Beispiel davon, dass man auch in einer sehr reichlichen Fällung einen unbedeutenden Blutgehalt entdecken kann, mag angeführt werden, dass in 300 C.-C. eines Urins, welcher mit nicht unbedeutend concentrirter Eiweisslösung und 1 Tropfen Blut versetzt wurde, mehrere nacheinander von den entstandenen Niederschlägen genommene Proben bei Behandlung mit concentrirter Essigsäure u. Chlornatrium deutliche Häminkrystalle gaben. Hier fiel natürlicherweise beim Ansäuren alles Eiweiss aus und die Fällung war deshalb höchst bedeutend. In 300 C.-C. eines derartigen eiweisshaltigen Urins konnte Vf. mit essigsaurem Zinkoxyd nicht die Anwesenheit von Blut constatiren, ungeachtet 2 Tropfen zugesetzt waren. Von grossem Einflusse auf die Gerbsäurereaction scheint die Reaction und Frische des Urins zu sein. Struve bemerkt selbst, dass das Abscheiden des Blutfarbstoffes mit Tannin aus Urin zuerst misslingt, wenn dieser in stark alkalische Gährung übergeht. 300 C.-C. eines anderen Urins, welcher nicht so lange stand, aber doch eine stark alkalische Reaction annahm, wurden mit 6 Tropfen Blut versetzt, und in der Fällung, welche man daraus erhielt, wurden Häminkrystalle erhalten. In den Fällungen aus 300 C.-C. desselben Urins, aber nur mit 3 Tropfen Blut versetzt, konnte Hämatin dagegen nicht constatirt werden. Bei alle den drei letztgenannten Versuchen wurde das Blut zu dem schon mehr oder weniger faulen Urin gesetzt, worauf die Präcipitation Statt fand, und die Flüssigkeit mit dem Präcipitat eine Nacht über stehen gelassen wurde. Wird frisch gelassener Urin mit Blut versetzt und sodann faulen gelassen, ehe die Ausfällung vorgenommen wird, so scheinen die Schwierigkeiten des Blutnachweises im Präcipitate nicht grösser zu sein, als wenn das Blut erst nach dem Eintritte der Fäulniss zugesetzt wird. Es gelang dem Vf. nämlich in Fällungen aus 150 C.-C. faulen Urins, welcher noch frisch mit 3 Tropfen Blut versetzt wurde, schöne Blutkrystalle zu erhalten, wogegen er in 100 C.-C. gleich faulen Urins, mit 1 Tropfen Blut versetzt, Farbstoff nicht entdecken konnte.

Auch zur Entdeckung von Blut in Flecken auf Leinen dürfte Struve's Methode sich gut eignen. Ein Versuch hiermit muss angeführt werden. Ein Tropfen Blut wurde mit soviel Wasser verdünnt, dass ein Fleck von etwas mehr als der Grösse eines 5-Groschenstückes auf einem Leinenlappen gebildet wurde, welcher die Flüssigkeit aufsog. Sodann wurde das Ganze reichlich mit anderen Farbstoffen, wie Oker etc., bestrichen. Der Lappen wurde nach dem Trocknen mit ungefähr 30 C.-C. Wasser ausgewaschen und bei mehreren nach einander vorgenommenen Versuchen mit den aus dieser Lösung erhaltenen Gerbsäurefällungen wurden die schönsten Häminkrystalle erhalten.

Schliesslich giebt Vf. noch einige Bemerkungen über die *Ausführung der Teichmann'schen Probe.* Man bringt eine kleine Portion des noch feuchten Niederschlages auf ein Objectglas, trocknet am besten ohne Erwärmung, zerreibt mit dem Ende eines reinen Glasstabes und versetzt mit etwas Chlornatrium und conc. Essigsäure. Struve sagt, dass die Reaction am besten ohne Erwärmung geschieht und nach des Vfs. Erfahrung scheint Erwärmung, wo sich der Blutfarbstoff nur in kleinen Quantitäten findet, der Zuverlässigkeit der Reaction absolut hinderlich zu sein. Dies verhält sich nämlich so, dass nach Erwärmung die Krystalle rascher ausfallen und deshalb kleiner bleiben, als wenn sie sich während der freiwilligen Abdunstung der Essigsäure absetzen; aber da man nun gezwungen ist, oft aus sehr wenigen Häminkrystallen die Anwesenheit des Blutfarbstoffes zu beurtheilen, müssen die Häminkrystalle natürlicherweise völlig charakteristisch ausgebildet werden, so dass man mit Gewissheit wagen kann, die Anwesenheit von Blut als bewiesen anzunehmen. Als eine wichtige Regel dürfte ferner aufgestellt werden, dass nicht vor der vollständigen Abdunstung der Essigsäure, welche somit am passendsten bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, auf Anwesenheit des Blutfarbstoffes geschlossen werden darf, weil, da die Quantität des Hämins sehr häufig verschwindend klein gegen die der Essigsäure ist, die letztere das Hämin lange Zeit hindurch vollständig in Lösung zu halten vermag. Erfordert nun auch der Versuch mehrere Stunden zu seiner glücklichen Ausführung, so erhält man dann auch beinahe alle Häminkrystalle auf einer Stelle angesammelt, eben wenn der letzte Essigsäuretropfen abgedunstet ist, was gewöhnlich an dem einen Rande des Deckglases geschieht. Hieraus folgt schliesslich, dass man sorgfältig die ganze Probe durchsuchen muss, ehe man die Hoffnung aufgiebt, Häminkrystalle zu finden. (N. J. Pharm. **39**, 219.)

8. Technische Chemie.

O. Süssenguth, Die *Fabrication des Aethers*. Bekanntlich hat sich für den fabrikmässigen Betrieb die Methode der continuirlichen Aetherbereitung als die vortheilhafteste erwiesen, wobei man in eine Blase, in welcher sich ein Gemisch von 9 Thln. Schwefelsäure (von 66° B.) und 5 Thln. (90 proc.) Alkohol befindet, unter Erhitzung bis 140° C. fortwährend Alkohol zufliessen lässt, so dass das Niveau gleich hoch bleibt. Bisher ist hierbei eine directe Feuerung unter der kupfernen oder eisernen Blase angewendet worden; bei der grossen Flüchtigkeit und Entzündlichkeit des Aethers ist dies aber offenbar gefährlich und es muss durch das directe Feuer auch eine baldige Zerstörung der Blase oder wenigstens eine Ablösung der nothwendigen inneren Bleiverkleidung derselben erfolgen. Diesen Uebelständen scheint nunmehr durch die Anwendung überhitzter und gespannter Dämpfe zur Erwärmung der Blase vollständig abgeholfen zu sein. Wenn dieses Verfahren sich auch in der Praxis als etwas kostspieliger herausstellen mag, so gewährt es dagegen Sicherheit gegen eine Entzündung und Explosion der Aetherdämpfe. Ausserdem aber müssen noch bedeutende Vortheile dadurch entstehen, dass man es bei diesem Verfahren in der Hand hat, die Temperaturen durch Stellung der Ventile zu reguliren und also nicht allein von der grösseren oder geringeren Aufmerksamkeit und Uebung des Arbeiters abhängt. Für die Blase ist bisher verschiedenes Material verwendet worden, theils Kupfer allein, theils mit Blei ausgelegtes Kupfer, theils Eisen, ebenfalls mit Bleieinlage. Nach allen gemachten Erfahrungen scheint es, dass dem letzteren sowohl wegen seiner Billigkeit als auch wegen seiner Widerstandsfähigkeit der Vorzug gegeben werden muss. (Es folgt hierauf eine eingehende Beschreibung des Apparates, erläutert durch Abbildung.) Bei richtig geleiteter Operation werden durchschnittlich 66 p. c. Aether von 0,730 spec. Gew. erhalten. Auf 100 Pfd. Aether rechnet man $^1/_2$ Pfd. Schwefelsäure. Man richtet sich so ein, dass eine Füllung ohne Unterbrechung abgetrieben werden kann. Die grösste Aufmerksamkeit in der Regelung der Temperatur und des Alkoholzuflusses ist die Hauptbedingung für die Erzielung einer guten Ausbeute. Der gewonnene Rohäther wird, nachdem er von der in ihm gelösten Säure gereinigt und gewaschen ist, in geeigneten Apparaten rectificirt. Man hat versucht, diese Rectification schon bei der Rohdarstellung auszuführen. Man leitet zu diesem Zwecke den entwickelten Aetherdampf in ein Gefäss mit doppelten Wänden, in welchem zunächst Wasser und Alkohol sich condensiren; der von den beiden Wänden gebildete Mantel ist nämlich mit Wasser gefüllt, welches bis ca 35° erwärmt wird. Der Aetherdampf steigt daraus in ein zweites flacheres Gefäss, welches mit faustgrossen Stücken von gebranntem Kalke gefüllt ist. Hier giebt er die schweflige Säure ab und geht durch Erwärmen von unten in einen Cylinder, in welchen man Blechkörbe mit geglühter Holzkohle oder mit abwechselnden Schichten von Holzkohle und mit Sodalösung getränkten und stark getrockneten Coaksstückchen eingesetzt hat. Von da aus leitet man ihn durch den Kühler in die Vorlagen. Dieses Verfahren ist aber bedeutend schwieriger und erfordert auch grössere Aufmerksamkeit von Seiten des Arbeiters. als die Rectification in einer besonderen Operation, einerseits wegen der nöthigen fortwährenden Regulirung der Temperaturen der verschiedenen Theile des Apparates, andererseits deshalb, weil öfters Verstopfungen der Röhren durch den Kalk oder Mitübersteigen desselben stattfindet. Auch ist bei diesem Verfahren die Arbeit selbst nie regelmässig genug, weder in Bezug auf die Schnelligkeit des Abfliessens durch den langen Apparat, noch hinsichtlich der Stärke und Reinheit des Productes. Es scheint also praktischer zu sein, beide Operationen, die Darstellung des Rohäthers und die Reinigung desselben, getrennt vorzunehmen. (Pol. C.-Bl. **27**. 588.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Bleiweissfabrication und die bei unregelmässigem Betriebe des deutschen Kammerverfahrens auftretenden Producte, von K. v. Weise. Das Bleiweiss wird bekanntlich nach verschiedenen Methoden dargestellt. Nach dem neueren französischen Verfahren wird eine Lösung von basisch-essigsaurem Blei durch Einleiten von Kohlensäuregas gefällt (Niederschlags-Bleiweiss); nach der alten holländischen Methode wird metallisches Blei in Haufen von Pferdemist (oder ausgezogener Gerberlohe) der Einwirkung von Essigdämpfen und der durch die Gährung des Mistes entstehenden Kohlensäure ausgesetzt. Die französische Methode giebt ein Bleiweiss von grosser Weisse, aber geringer Deckkraft, das holländische Verfahren umgekehrt ein Bleiweiss von grösserer Deckkraft, aber geringerer Weisse. Das mit Mist dargestellte Bleiweiss ist stets durch schwarzes Schwefelblei verunreinigt, da der faulende Mist Schwefelwasserstoff entwickelt.

Seit einer Reihe von Jahren hat sich diesen beiden Methoden eine dritte beigesellt, welche im Principe mit der holländischen übereinstimmt, aber wesentliche Vorzüge hat. Nach dieser Methode,

welche man jetzt gewöhnlich die deutsche nennt, werden gegossene dünne Bleitafeln in geräumigen gemauerten Kammern der Einwirkung von Wasser- und Essigdämpfen, atmosphärischer Luft und Kohlensäure ausgesetzt. Auf diese Weise wird heute, wenigstens bei uns, fast alles Bleiweiss dargestellt. Das so erzielte Product ist reiner als das holländische, da die verwendete Kohlensäure aus Holzkohle oder völlig ausgeglühtem Koke erzeugt, auch vor dem Einleiten in die Kammer noch gewaschen wird, demnach von der das Bleiweiss schwärzenden Schwefelverbindung gänzlich frei ist. Das deutsche Bleiweiss übertrifft daher das holländische an Weisse, während es demselben an Deckkraft vollkommen gleich steht. Unser Bleiweiss hat sich in Holland selbst, wo an die Arbeit des Anstreichers die höchsten Anforderungen gestellt werden, längst einen bedeutenden Markt erobert. Es ist ein Vorurtheil, dass das mit Mist dargestellte Bleiweiss das beste sei.

Der Unterschied in der Deckkraft des nach verschiedenan Methoden erzeugten Bleiweisses liegt in der verschiedenen Form, Grösse und Zusammensetzung der kleinsten Theilchen. Das wenig deckende Niederschlags-Bleiweiss ist locker, grobkörniger, nicht selten krystallinisch; das nach der holländischen oder deutschen Methode dargestellte ist dichter, feinkörniger, und das gelungene Fabrikat hat niemals ein krystallinisches Gefüge. Das spec. Gew. beider Bleiweissarten ist erheblich verschieden; holländisches Bleiweiss nimmt einen bedeutend kleineren Raum ein, als das gleiche Gewicht Niederschlags-Bleiweiss. Hierauf beruht auch die bekannte Erscheinung, dass dieses Bleiweiss erheblich mehr Oel zur Farbe bedarf, als das holländische oder deutsche, worauf sich sogar eine sichere und einfache Methode zur Unterscheidung gründet.

Das holländische Bleiweiss ist keineswegs von stets gleicher Beschaffenheit; es zeigt vielmehr, wie die Methode es nothwendig mit sich bringt, eine sehr wechselnde Qualität. Die Umstände des Processes, welche auf die Güte des Productes den wesentlichsten Einfluss haben, sind sehr dem Zufalle unterworfen, d. h. durchaus nicht mit genügender Sicherheit zu beherrschen. Schon in einem und demselben Haufen verläuft die Bleiweissbildung nicht gleichmässig. Im Innern des Haufens steigt die durch die Gährung des Mistes erzeugte Temperatur sehr hoch (auf 90 bis 100°), während sie nach aussen hin erheblich niedriger bleibt.

Anders ist es bei dem nach dem holländischen Principe arbeitenden deutschen Verfahren. Der grosse Vorzug dieser Methode besteht darin, dass man die Zuleitung von Luft, Wasserdampf und Essig, sowie diejenige der Kohlensäure in der Hand hat und nach Bedürfniss reguliren kann. Dadurch wird die Fabrication sicherer und zuverlässiger und das Product von mehr gleichbleibender Güte. Der vervollkommnete neuere Apparat gestattet, die in die Kammer geleitete Kohlensäure zu messen, auch nach Bedürfniss Luft einzupumpen; Essig und Wasser werden natürlich ebenfalls in genau bekannter Menge zur Verdampfung gebracht; die Regulirung der Temperatur erfolgt mit Hülfe eines von aussen sichtbaren Thermometers. Die richtige Leitung des Processes in der Kammer bleibt aber immer noch schwierig und ist Sache bedeutender Erfahrung. Störungen sind beim besten Betriebe immer noch nicht vollständig zu vermeiden. Der Process geräth manchmal ins Stocken, indem die Oxydation des Bleies nicht den gewünschten Fortgang nimmt; auch treten Producte auf, welche die Weisse, sowie das Deckvermögen des Bleiweisses erheblich beeinträchtigen.

Häufige Untersuchungen von Bleiweiss, welche dem Vf. obliegen, führten ihn dazu, verschiedene, bei dem Kammerverfahren auftretende störende Producte kennen zu lernen. Von der Abwesenheit solcher Stoffe hängt die Güte des Bleiweisses — neben der sonstigen Reinheit — sehr wesentlich ab.

Das Bleiweiss besteht bekanntlich aus Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser. Das Mengenverhältniss dieser Bestandtheile kann bei gutem Bleiweiss in gewissen Grenzen schwanken, weicht aber stets nur wenig von folgendem ab:

Bleioxyd	86,32
Kohlensäure	11,36
Wasser	2,32
	100,00.

Diese Zusammensetzung kann als die normale betrachtet werden, als diejenige, welche ein guter Betrieb der Fabrication erstreben muss. Ihr entspricht die Formel $2(PbO.CO_2) + PbO.HO$. Es kommen gute Bleiweisse vor mit einem etwas geringeren Gehalte an Bleioxydhydrat, als dieser Formel entspricht; eine wesentliche Abnahme dieses Bestandtheiles aber, also eine erhebliche Vermehrung des kohlensauren Bleioxydes, macht das Bleiweiss hart und sogar ganz unbrauchbar; auch hat solches Bleiweiss nur sehr geringe Deckkraft. Im Allgemeinen ist es richtig, dass ein Bleiweiss um so besser ist, je geringer — innerhalb gewisser Grenzen — der Gehalt an kohlensaurem Bleioxyd, je grösser also der Gehalt an Bleioxydhydrat ist (damit steigt auch der Bleigehalt, da das Oxydhydrat reicher an Blei ist als die kohlensaure Verbindung).

Der schädliche Einfluss des überschüssigen kohlensauren Bleioxydes beruht auf dem Umstande, dass gerade dieses die für die Deckkraft des Bleiweisses so gefährliche Neigung hat, krystallisirt aufzutreten. Der Vf. untersuchte ein bei unregelmässigem Kammerbetriebe entstandenes Product, welches unter dem Mikroskope sehr deutlich die glänzenden und das Licht stark brechenden Krystalle des natürlich vorkommenden krystallisirten kohlensauren Bleioxydes zeigte. Die Analyse dieses Productes ergab folgende Zusammensetzung: Bleioxyd 83,47, Kohlensäure 16,15, Wasser

0,25, welche mit derjenigen des reinen kohlensauren Bleioxydes — Bleioxyd 83,52, Kohlensäure 16,46 — fast genau übereinstimmt.

Auch die sehr harten, wenig deckenden Rückstände, welche bei dem mit dem rohen Bleiweisse der Kammern vorgenommenen Wasch- und Schlämmprocesse in der Siebtrommel zurückbleiben, und welche als Bleiweiss unbrauchbar sind, zeigten einen hohen Gehalt an kohlensaurem Bleioxyd. Die Analyse solcher Rückstände ergab: Bleioxyd 84,69, Kohlensäure 14,10, Wasser 0,93.

Ferner zeigten drei Sortirungen brauchbarer Bleiweisse, welche von dem Vf. selbst aus dem rohen Producte der Kammern dargestellt waren, nämlich die durch Absieben unter möglichst gelindem Drucke erhaltene sogen. Blume, dann die bei etwas stärkerem Drucke gesonderte zweite, immer noch sehr gute Qualität und endlich die zurückbleibende dritte Sorte, der abnehmenden Weiche und Deckkraft entsprechend, einen zunehmenden Gehalt an kohlensaurem Bleioxyde. Die Analysen ergaben folgende Reihe, welcher der Vf. der besseren Uebersicht wegen die Zusammensetzung der Trommelrückstände und des krystallisirten kohlensauren Bleioxydes beifügt:

	Bleioxyd	Kohlens.	Wasser
1. Bleiweiss bester Qualität, sogen. Blume	86,80	11,16	2,00
2. Dito, zweite Qualität, noch sehr gut	86,24	11,68	1,81
3. Dito, dritte Sorte, noch vollkommen brauchbar	86,03	12,28	1,68
4. Trommelrückstände, sehr schlechtes Bleiweiss	84,69	14,10	0,93
5. Anormales Product der Kammern, ganz unbrauchbar	83,47	16,15	0,25

Härte und geringe Deckkraft gehen Hand in Hand und sind hiernach verursacht durch überschüssiges kohlensaures Bleioxyd. Noch mehr, es wird dadurch auch eine graue Färbung des Bleiweisses hervorgebracht. Schon die unter 4. aufgeführten harten Rückstände der Trommel waren sehr deutlich grau; noch mehr aber erschien das unter 5. genannte anormale Product, welches das Maximum von Kohlensäure auswies, von grauer Farbe. Häufig ist übrigens auch zart vertheiltes metallisches Blei, welches bei schlecht geschlämmtem Bleiweiss vorkommen kann, die Ursache der grauen Farbe.

Im höchsten Grade nachtheilig für die reine Weisse ist ein Gehalt an freiem, also nicht mit Kohlensäure oder Wasser verbundenem Bleioxyde. Dasselbe ist bekanntlich gelb oder roth, benimmt also dem Bleiweisse die Weisse und giebt ihm einen entsprechend farbigen Stich. Das Auftreten gefärbter Oxyde ist die Folge eigenthümlicher Störungen in dem Verlaufe des in den Kammern stattfindenden Processes. Bei eingetretener Stockung oder trägem Fortgange des Processes findet sich zuweilen dicht auf den Bleitafeln unter gutem Bleiweiss eine Schicht intensiv gefärbter Oxyde. Die Analyse dieser gefärbten Substanz, welche von den Bleitafeln mit Wasser abgespült, durch Schlämmen von den specifisch leichteren aufgefärbten Gemengtheilen ziemlich befreit und darauf wieder getrocknet war, ergab folgende Zusammensetzung: Bleioxyd 93,70, Kohlensäure 5,31, Wasser 0,90.

Da an 5,31 Kohlensäure	26,91 Bleioxyd,
an 0,90 Wasser	11.15 „
an Kohlensäure und Wasser zusammen also	38,06 Bleioxyd

gebunden sind, so enthielt die gefärbte Substanz somit 93,70—38,06 oder 55,64 p. c. wasserfreies Bleioxyd, welches die Ursache der Färbung bildete.

Das Auftreten von hartem, nicht deckendem kohlensauren Bleioxyde u. von gefärbtem wasserfreien Bleioxyde — die Verwendung reinen Bleies vorausgesetzt — verursacht die wesentlichsten Störungen der Bleiweisserzeugung in Kammern. Auf die Vermeidung dieser Bildungen zur Erzielung eines gut deckenden und rein weissen Productes, sowie nicht minder zur Sicherung des flotten Verlaufes des Processes in den Kammern, muss eine rationelle Betriebsführung daher vorzugsweise hinarbeiten. Die Entstehung des harten kohlensauren Bleioxydes ist hauptsächlich die Folge einer allzu reichlichen Zuleitung von Kohlensäure in die Kammern, und die gefärbten freien Oxyde treten nur auf, wenn es in der Kammer an Wasser und Essigsäure mangelt. (Monatsschrift des Gewerbe-Vereins zu Cöln; Pol. C.-Bl. **27.** 646.)

Wasserprüfung. Um zu jeder Zeit das Wasser des neuen städtischen Wasserhebewerkes zu Breslau auf seine Reinheit, insofern diese durch das Auge wahrnehmbar ist, prüfen zu können, sind an einem leicht zugänglichen hellen Orte des Maschinenraumes zwei cylindrische weisse Gläser von 0,026 M. Weite und 0,26 M. Länge neben einander angebracht. In das eine fliesst fortwährend filtrirtes Wasser aus dem Hochreservoir durch ein Rohr zu, während dasselbe durch ein anderes Rohr wieder abläuft. Das andere Glas ist zur Vergleichung mit destillirtem Wasser angefüllt. Unter den Gläsern befindet sich eine weisslackirte Blechtafel. Der controlirende Maschinist sieht durch die Gläser auf die weisse Blechtafel, kann daher die Reinheit des filtrirten Wassers in der Farbe, gegenüber dem destillirten, zu jeder Zeit erkennen und darnach den Gang seiner Maschine reguliren. Um das filtrirte Wasser in Bezug auf aufgelöste Fäulniss- und Verwesungsproducte, welche möglicherweise in diesem Wasser enthalten sein könnten, zu prüfen, wird in jeder Woche folgendes Verfahren angewendet. Es werden in ein bestimmtes Maassglas 100 C.-C. filtrirtes Wasser eingefüllt und dieselben mit einem bestimmten Maasse von 4 C.-C. verdünnter Kalkmilch und mit 3 C.-C.

Lösung von übermangansaurem Kali vermischt. Nachdem das Gemisch eine Stunde lang ruhig stehen gelassen worden ist, wird die Färbung beobachtet. Ist die röthliche Färbung der Mischung noch vorhanden, so bedürfen die organischen Substanzen des Wassers zu ihrer Oxydation durch übermangansaures Kali höchstens 3 C.-C. dieser Lösung pro 100 C.-C. Wasser. Ist hingegen nach Verlauf einer Stunde vollständige Entfärbung eingetreten, so werden je zwei neue Mengen von 100 C.-C. des Wassers mit 4 resp. 5 C.-C. der Lösung von übermangans. Kali versetzt u. beobachtet, welche jetzt binnen einer Stunde entfärbt wird. Ueber 6 C.-C. der Lösung dürfen bei gutem Trinkwasser für 100 C.-C. nicht verbraucht werden. Bei gewöhnlichem Wasserstande der Oder sind 3 C.-C., in der Zeit jedoch, wo dieselbe einen hohen Wasserstand und die gelbe Färbung hat, 3 bis 4 C.-C. Lösung nöthig. (D. Ind.-Z. 1873. 245.)

Ueber das Methylgrün. Die Substitutionsproducte des Rosanilins mit Alkoholradicalen stellt man bekanntlich neuerdings, statt durch Einwirkung der betreffenden Jodverbindung auf ein Rosanilinsalz (Fuchsin), direct durch Oxydation von Methylanilin dar. Man erhält so statt des sogenannten Jodviolets die gleiche chemische Verbindung auf directem Wege, ohne Mitwirkung des so kostspieligen Jods. Die so dargestellten Violets gaben keine andere Zusammensetzung, als die unter dem Namen Jodviolet bisher bekannten Verbindungen; man bringt dieselben aber, um ihre Darstellung anzudeuten, unter dem Namen Methylviolet in den Handel. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch künstliche Beleuchtung nicht, wie die früher erzeugten Violets, beeinträchtigt werden. Die immer mehr um sich greifende Darstellung des Methylviolets konnte auf die Herstellung der Grünverbindung, des sogenannten Jodgrüns, nicht ohne Einfluss bleiben. Man bemüht sich, aus dem Methylviolet durch Verunreinigung mit Verbindungen des Radicals Methyl die grüne Methyl-Methylrosanilinverbindung herzustellen. In diesem Falle ist die Anwendung von Jodmethyl nicht absolut nothwendig, und man erzeugt deshalb in mehreren süddeutschen Fabriken die Chlorverbindung des Grün, welche bereits in hübschen Krystallen — nicht als amorphes Pulver, wie das Jodgrün — in den Handel kommt. Die Chlorverbindung löst sich weit leichter in Wasser, als die bisher angewendete Jodverbindung. Da sie nicht als ein Nebenproduct der Violetfabrication gewonnen ist, und ihr also kein fremder Farbstoff anhaftet, so geben die frischen Flotten ein ebenso saftiges Grün, wie schon benutzte, während das Jodgrün bekanntlich auf frischer Flotte weniger saftige Nüancen giebt, als nach schon vorangegangener Färbung. Dabei zeigt das sogenannte Methylgrün dem mit Jodmethyl erzeugten Farbstoffe gegenüber zwei wichtige Vorzüge. Es ist erstens beständiger als das Jodgrün, da man die Lösungen desselben, also auch eine Flotte, kochen kann, ohne dass die Verbindung sich zersetzt. Ferner färbt das Methylgrün die Wolle ohne Weiteres. Man hat also nicht mehr nöthig, zuerst mit Ammoniak zu neutralisiren u. später mit Säure zu aviviren, wie es früher in der Wollfärberei nöthig war. Dies ist für Schattirungfärberei von grösster Wichtigkeit. Befördern nun schon die erwähnten Vortheile die Einführung des direct dargestellten grünen Farbstoffes, so erheischt auch das Interesse des Fabricanten, das Anilingrün auf directe Art ohne Mithülfe von Jod darzustellen. Bekanntlich ist das Jod wegen seiner bedeutenden Verwendung in der Anilinfarbenfabrication seit neun Jahren auf das Vierfache im Preise gestiegen, so dass die Fabrication mit Jod immer kostspieliger wurde. Die Entfernung dieses Körpers aus der Farbenfabrication wird ein wesentliches Fallen der Jodpreise zur Folge haben. (Reimann's Färbezeitung 1873. Nr. 17.)

Technische Notizen.

Ueber Chemikalien und Droguen, von Gehe und Co. Aus dem neuesten Berichte der Firma Gehe u. Co. in Dresden theilen wir folgende Einzelheiten mit. Was zunächst die *Metalle* anlangt, so betrugen im vergangenen Jahre die Ablieferungen von *Banca-Zinn* nur 98927 Blöcke gegen 200818 Blöcke in 1871 und 148815 Blöcke in 1870. Dagegen ist Billiton-Zinn, dessen Qualität sich sehr verbessert und neuerlich gleiche Preise wie das Banca-Zinn erreicht hat, stärker in Aufnahme gewesen; es gelangten davon 57934 Blöcke gegen 43639 in 1871 und 55487 in 1870 zur Ablieferung. — Die Unsicherheit in der Lage des *Quecksilbers* ist grösser als je zuvor geworden und der Rothschild'sche Preis, welcher gegen Ende März einige Tage 14 £, darauf wieder 13 £ 15 sh. war, kann ebenso wohl in aller Kürze bedeutend höher als billiger gehen. Seitdem im Septbr. vor. J. Rothschild durch eine am Londoner Markte auftauchende Partie italienischen Quecksilbers bestimmt wurde, seinen Preis von 13 £ 10 sh. auf 12 £ 10 sh. zurückzuführen, hielt sich der Werth mit geringen Schwankungen auf 12 £ 10 sh. bis 12 £ 15 sh. Nachdem im Januar d. J. die ersten Zufuhren an Rothschild herein waren, stellte sich der Preis auf 12 £ 10 sh. Mitte Februar hob er sich jedoch in Folge starker Verschiffung nach China und der kritischer werdenden spanischen Verhältnisse auf 13 £, und am Ende desselben Monates eingelaufene fernere Ordre auf angeblich 4000 Flaschen soll von R. nur zur Hälfte berücksichtigt worden sein, indem er gleichzeitig seinen Preis auf 13 £ 10 sh. setzte. Seitdem verweigerte R. zeitweilig irgend einen Preis zu nennen und gab grössere Quantitäten selbst zu 14 £ nicht ab, während englische Mercurialienverkäufer nur

höchstens 10 bis 20 Flaschen auf einmal zu 13 £ 15 sh. empfingen. Die hohen Preise, welche durch den grössten Theil des vorig. Jahres geherrscht haben, erklären sich zum Theil auch daraus, dass geringere Zufuhr stattgefunden hat, und zwar 36450 Flaschen gegen 39890 im Jahre 1871; andererseits sprechen die im Verhältnisse bedeutend verminderten Ausfuhren (nämlich 31260 Flaschen gegen 37750 im Jahre 1871) für Wachsthum der Consumtion in England selbst. Diese muss um so grösser gewesen sein, als zu den vom Handelsamte verzeichneten Ziffern der Einfuhr das grosse Quantum Quecksilber noch hinzutrat, welches in England selbst aus importirtem Zinnobererze von Borneo gewonnen wurde. Ohne Zweifel wird R. den Preis ferner in seiner Hand haben, so lange von Californien so gut wie nichts mehr an den europäischen Markt kommt und so lange von italienischem und österreichischem Quecksilber nur sehr beschränkte Mengen erscheinen, wobei sich an Zufuhren der letzteren Proveniens meist noch die bezeichnende Bedingung knüpft, dass davon nichts nach Deutschland zurückgegeben werde. Die Verhüttung von Zinnobererzen aus Borneo ist in letzter Zeit in England wegen Ausbleibens dieser Erze weggefallen, und so ist der Bedarf in der Hauptsache wieder lediglich auf die in Rothschild's Hände fallende spanische Production angewiesen, bei der es, Angesichts der in diesem Lande herrschenden Wirren, auch zweifelhaft ist, ob Gewinnung und Export geregelten Fortgang behalten werden. Würde auch China fortfahren, Quecksilber in gleichen Massen von Europa zu beziehen, wie letzthin geschehen, so müsste dies ferner Preiserhöhung bewirken. Die Ursache seines ungewöhnlichen Bedarfes soll indessen auf vermehrtem Verbrauche des daraus dargestellten Zinnobers beruht haben, von welcher Farbe die Decorationen zur Krönung des jungen Kaisers ungeheure Mengen absorbirt haben, und würde dann nur von vorübergehender Art sein. — Die Frage nach *Würfelnickel* der sächsischen Hütten war eine so anhaltende, dass Monate lang nichts von denselben zu erlangen war und dass der Preis seit vorigem Sommer um mehr als 100 p. c. stieg. Zu der Verarbeitung auf Neusilber tritt bekanntlich neuerdings noch die Aussicht auf Verwendung zur Prägung von Scheidemünzen, was sehr ansehnliche Mengen von Nickel absorbiren wird.

In England pflegt man die gesammte chemische Production in zwei sich immer fast balancirende Hälften zu theilen, deren erste das *Alkali* oder die *Soda* bildet, während die zweite alle anderen chemischen Erzeugnisse umfasst. Ueber ihre Jahresproductionen fehlen nun zwar verlässliche Angaben, doch der im Vergleiche zum eigenen Verbrauche freilich sehr zurückstehende Export wird registrirt und dieser zeigte, wie zeither immer, abermals Zunahme. Es wurden im Jahre 1872 4,458045 Ctr. Soda exportirt, wovon 677594 Ctr. nach Deutschland, gegen 4,176667 Ctr. mit 682627 Ctr. Ausfuhr nach Deutschland in 1871, was eine Zunahme von 7 p. c. ergiebt, während das Jahr 1871 eine Zunahme um 8 p. c. gegen das Vorjahr gezeigt hatte. Wegen ihrer grossen Verschiedenartigkeit müssen die anderen chemischen Producte nach ihrem Werthe rubricirt werden, und danach war der Totalwerth ihres Exportes in 1872 auf £ 1,877500 gestiegen, gegen 1871 um £ 288737 höher, oder um 15,4 p. c., was, da in 1871 diese Zunahme sogar 22,7 p. c. betragen hatte, einige Verminderung der Progression der ausgeführten Quantitäten zeigt. In Folge der seitdem eingetretenen Erhöhung der Preise repräsentirten diese Werthbeträge hierbei mindere Quantitäten als früher. Beim Alkali war dagegen die Erhöhung seiner Preise auch mit Erhöhung des Ausfuhrquantums verbunden, so dass der Ausfuhrwerth sich um so höher berechnete. — Die *deutsche Sodafabrication* ist immer noch viel zu schwach für unseren Inlands-Bedarf und hatte auf Grund des ihr beharrlich gewährten irrationellen Schutzzolles wenig Anregung, grössere Anstrengungen zu machen. Durch den Fortbestand des gedachten Schutzzolles ist das Inland-Gewerbe in vielen seiner Zweige empfindlich geschädigt, was aber die betreffenden Gönner wenig zu kümmern scheint. — Dagegen verdrängt die in unseren inländischen Fabriken aus Chlorkalium bereitete deutsche *Pottasche* wegen ihrer grösseren Zuverlässigkeit mehr u. mehr die anderen sonst in Deutschland üblichen Sorten, wie die russische Kasan-Pottasche, Melassenasche, Hausasche und selbst die illyrische Pottasche, welche nicht mehr ganz in der früheren schönen Qualität zu haben ist. Die Preise der deutschen Pottasche haben sich trotz der erhöhten Kosten an Kohlen und Arbeitslöhnen auf mässigem Standpunkte erhalten. — Ein integrirender Theil der Soda-Industrie, nämlich die *Chlorkalkfabrication*, hat mit den für Soda geltenden Preisen nicht Schritt gehalten. Zu Anfang vor. J. in England noch £ 12. 10 sh. notirt, wurde der Preis bei starker Frage für Amerika rasch bis auf £ 19 erhöht und ist dann wieder auf £ 13 am Jahresschlusse gefallen. Der Grund dieser grossen Schwankungen liegt einfach darin, dass die Fabrikanten behufs Solidification der Salzsäure den Artikel fabriciren müssen und nicht damit zu Lager gehen können. Ausschliesslich die mehr oder minder unverhältnissmässige Nachfrage regulirt hier den Preis à la hausse und das zu starke Angebot den Gang à la baisse. Der Bedarf unserer Landesindustrie wird von der inländischen Fabrication nicht gedeckt und muss auch des englischen Chlorkalkes sich bedienen. Dringend wird gehofft, dass die Tarifrevision den Wegfall des exorbitanten Schutzzolles von 15 Sgr. pro Brutto-Ctr. bringen werde, der noch immer lediglich zum Vortheile einiger wenigen Fabriken besteht, und dass somit die Einfuhr aus England erleichtert werde, auf die wir bei der Unzulänglichkeit der inländischen Fabrication angewiesen sind. Die Bedeutung dieses höchst wichtigen und vielen grossen Industriezweigen ganz unentbehrlichen Fabrikmateriales erhellt aus der Zunahme der englischen Ausfuhr, die 1872 eine Höhe von 500000 Ctr. allein nach Nordamerika erreichte, während sie zehn Jahre früher nur auf 180000 Ctr. dahin sich belief. Die Gesammtproduction von Chlorkalk in Grossbritannien hat aber überhaupt in 1872 1,800000 Ctr. betragen, wovon 1,000000 Ctr. nach Weldon's

System (Mangansuperoxyd-Revivification auf nassem Wege durch comprimirte Luft) gearbeitet wurden. Drei Viertheile dieser Production verbleiben der britischen Industrie. — Auch die deutsche, zunächst auch die sächsische Production von *Schwefelsäure* bleibt noch immer hinter dem Bedarfe beträchtlich zurück, was Errichtung mehrerer Fabriken dringend wünschenswerth macht, um hierin bei unserem Reichthume an Pyriten nicht ferner der englischen Erzeugung so sehr nachzustehen, die, während sie 1867 nur 3,750000 Ctr. betragen hatte, in 1872 auf 7,500000 Ctr. geschätzt und fast ausschliesslich zur eigenen Verwendung gebraucht wurde. — Das Geschäft in *Chili-Salpeter* (richtiger peruvianischem Salpeter) in unserem Haupthafenplatze Hamburg hat im abgelaufenen Jahre eine Ausdehnung gewonnen, welche alle Erwartungen übertraf; es wurden 368511 Säcke (gegen 240230 Säcke in 1871 und 153419 Säcke in 1870) zugeführt. Neuerdings hat bekanntlich die peruvianische Regierung die Salpeter-Ausfuhr zu ihrem Monopol gemacht; inwieweit sie die höhere Ausnutzung dieses wichtigen Artikels durchsetzen wird, muss abgewartet werden. Die grossen noch schwimmenden Posten u. bedeutende Vorräthe in Liverpool dürften für's erste rapides Steigen verhindern, nicht minder aber auch die Rücksicht auf die bolivianischen Salpeterlager, welche, als tief landeinwärts gelegen und daher mit Unbequemlichkeiten für die Abfuhr verbunden, zeither noch wenig ausgebeutet wurden. Diese Schwierigkeiten werden die Kaufleute in Bolivia aber sicher noch überwinden und mit um so stärkerem Salpeter-Export vorschreiten, je mehr die Regierung von Peru auf hohen Prätensionen wegen ihres vermeintlichen Monopoles beharrt. — Der Verbrauch an *Borax* nahm zu, besonders auch in Nordamerika, welches kolossale Mengen von roher Borsäure bezog und dem europäischen Continente dieses Material schmälerte. Die Zufuhren nach London von ostindischem Borax und Tinkal waren zwar im verflossenen Jahre bedeutender als im vorhergehenden (1102 Colli gegen 594), immerhin aber ohne Einfluss auf den Preisstand des raffinirten Borax. Die unmittelbare Verwendung des südamerikanischen rohen Boraxkalkes zu ordinären Glasuren und für geringere Fayence-Waaren machte Fortschritte.

Eigenthümlich hat sich wieder einmal das Geschäft in *Jod* gestaltet. So lange der Jodverbrauch besonders zur Anilinfarben-Fabrication in starker Progression zunahm und so lange die bekanntlich nur in geringer Zahl vorhandenen Jodfabrikanten fort und fort die Preise höher setzen konnten und doch dabei hinreichenden Absatz behielten, gelang es ihnen, eine Coalition zu dem Zwecke zu gründen und Jahre lang durchzuführen, die Jod-Verkaufspreise übereinstimmend hoch zu stellen. Als jedoch endlich die Preise hierdurch auf's Höchste geschraubt, in Schottland vom niedrigsten Stande von 6 d. nach und nach auf die colossale Höhe von 30 d. pro Oz. gebracht waren und als dadurch dem Verbrauche nothwendig allgemeiner Eintrag geschehen war, blieb endlich der Rückschlag nicht aus, das Monopol brach. Wahrscheinlich geleitet von der doppelten Furcht vor Verlust allen Absatzes an die in Folge der übermässigen Vertheuerung entfremdete Anilinfarben-Fabrication, dann vor der Mitbewerbung neu erweckter Joderzeugungen, die in Chili und Bolivia aus der Mutterlauge des Natronsalpeters durch Behandlung mit Natriumsulphit oder Eisenchlorid sehr grosse Jodablieferungen versprechen, und der von Norwegen, das auch eine kleine Production in Aussicht stellte, liess PATTERSON in Glasgow, einer der stärksten, wohl der stärkste Erzeuger von Jod, alle weiteren Rücksichtnahmen auf seine früheren Alliirten fallen, die mit ihm bis dahin noch fest auf den Preis von 25 d. pro Oz. gehalten hatten, und trat im Januar als Verkäufer einzelner Posten seines Prima-Jod mit der Forderung von nur 9 d. hervor, aber auf Widerruf und nur für limitirte Posten. Sogleich hat er auf dem entblössten Markte bei der Verblüfftheit der unentschlossenen anderen schottischen, irischen und französischen Jodfabrikanten alle von ihm offerirten Jodposten auch abgesetzt und darauf Zug um Zug seinen Preis bis auf 16 d. wieder erhöht, periodisch auch den Verkauf eingestellt und Preise zu machen ganz verweigert. — Das deutsche *Brom* hatte wegen seiner Reinheit nicht nur die französischen und englischen Fabrikate aus dem deutschen Verbrauche verdrängt, sondern es wurde auch stark nach Frankreich und England exportirt, als ihm neuerlich im amerikanischen Brom ein bedeutender Concurrent erwuchs, wonach trotz der ansehnlichen Verbrauchszunahme eher ein weiteres Fallen als ein Steigen der Preise in Aussicht steht.

An *Chloralhydrat* erhöhten sich bei schwächerem Verbrauche auf dem deutschen Felde die Ansprüche bezüglich der Qualität, indem die neue deutsche Pharmakopöe absolute Neutralität vorschreibt, welche selbst dem am theuersten taxirten Liebreich'schen Krystallpräparate bisher ebenso abging, wie dies bei einem anderen Präparate der Fall ist, welches vor einiger Zeit als absolut neutral mit grosser Reclame offerirt wurde, sich aber doch in dem, was GEHE & Co. davon erhielten, keineswegs als solches bewährte. — *Opium* nimmt bei von Jahr zu Jahr steigendem Verbrauche neben dem Chinin einen der ersten Plätze unter allen medicinischen Droguen ein. Seitdem die Speculation sich auch auf diesen Artikel warf, sind die Umsätze darin immer stärker geworden und haben sich besonders nach London gezogen, welches wegen seiner Bedeutung als Geldmarkt hierzu Vorzüge vor Smyrna voraus hat, wo es früher hauptsächlich gehandelt wurde. Im vor. Jahre kam unter der harmlosen Benennung „seconde qualité" auch ein in faustgrosser Kugelform fabricirtes Opium mit grünem Deckblatte vor, welchem in England die treffende Bezeichnung „Pudding" gegeben wurde. Dieses innen gehaltlose und dem Schimmeln sehr ausgesetzte, äusserlich aber schön vorgerichtete Opium war meist von Smyrna nur verladen worden, um in betrügerischer Weise Geld zu machen, und musste nach einigem Lagerhüten in London meist als ganz verdorben nach Smyrna zurückgehen. Zu dem Verbrauche in der Medicin ist der zum Genusse immer stärker hinzugetreten. Nicht allein den zahlreichen ausgewanderten Chinesen in Californien etc., sondern auch vielen Ein-

geborenen Nordamerikas und Englands ist der Opiumgenuss ein Bedürfniss geworden, ein Genuss, welchem nur die Verwendung des Chloralhydrats einige Concurrenz macht.

Der Verbrauch von *Tannin* in den Gewerben und in der Medicin ist in steter Zunahme. Es hat sich dasselbe in der That in der Färberei als Beiz- wie als Farbmittel gleich bewährt, ebenso sich unentbehrlich gemacht in der Bierbrauerei und Behandlung des Weines als Klärungs- und Conservationsmittel. In der Medicin verdrängt es in den von Dysenterien heimgesuchten südlichen Gegenden das bis dahin so viel angewendete Bismuthsubnitrat.

Der Verbrauch von *Baumwollsamenöl* hat bei den billigen Preisen anderer fetter Oele sehr ab-, der an *Hopfenöl* dagegen für starke Exportbiere, besonders in englischen Brauereien, bedeutend zugenommen.

Die *Seifenrinde* (Quillayawurzel) erfreut sich als vorzügliches Waschmittel ausgedehnter Verwendung und verdrängt die ätzend wirkenden Seifen und Laugen bei der Fabrication von verschiedenen Stoffen und Manufacturwaaren, wo es auf brillante Farbennuancen ankommt. Hierbei wird die Wirkung der Seifenrinde sehr erhöht durch den Gebrauch in fein geschnittenem u. gepulvertem Zustande, wie Gehe & Co. sie hierzu im Grossen darstellen.

Die grossen Bezüge von *gepulvertem Talksteine* liessen bis vor Kurzem über die Verwendung so bedeutender Mengen im Unklaren, bis man jetzt gefunden hat, dass damit Mehl, Schweinefett und andere Nahrungsmittel bis zu 20 p. c. gefälscht werden, zu welchem Zwecke man auch stets allerschönstes, ganz weisses und feinstes Talkpulver zu kaufen suchte. Hoffentlich wird diesem ruchlosen Verfahren von sanitätspolizeilicher Seite bald ein Ende gemacht.

Das *Albumin* aus Eiweiss scheint mehrfach von dem billigeren Blutalbumin verdrängt zu sein; da es den Fabrikanten und Zwischenhändlern seit Jahresfrist fortwährend Verlust gab, so hat eine Anzahl kleiner Fabriken, welche auf die Dauer die Verluste nicht übertragen konnten, die Fabrication sistirt oder auch ganz aufgegeben. Ausser Galizien und Südrussland sind übrigens neuerdings auch noch Spanien und Portugal als stark producirend damit im Markte erschienen. (D. Ind.-Ztg. 1873. 177.)

Bereitung von Branntwein aus Sägespänen, von C. G. Zetterlund. Vf. hat in der Flechtenbrennerei zu Hulda einige Versuche angestellt, um Branntwein aus Sägespänen zu bereiten. Für diese Versuche wurde das Kochen in einem gewöhnlichen Flechtenkessel mit einem Dampfdrucke von 0,116 Kilogrm. per Quadratcentimeter bewerkstelligt. 9 Ctr. Sägespäne wurden mit 0,7 Ctr. Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht und 30,7 Ctr. Wasser $8^1/_2$ Stunde lang gekocht, wonach sich in der Masse 3,33 p. c. Traubenzucker fanden; sodann wurde das Kochen noch $2^1/_2$ Stunden fortgesetzt und 4,38 p. c. Zucker erhalten. Eine weitere Steigerung der Quantität des Traubenzuckers war nicht zu erlangen. Es waren also im Ganzen aus obiger Holzmasse 1,77 Ctr. Traubenzucker erhalten worden, was 19,67 p. c. vom Gewichte der Sägespäne ausmacht. Die Säure in der fertig gekochten Sägespäne-Maische wurde darauf mit Kalk neutralisirt, so dass die abgekühlte und zum Gähren fertige Maische $^1/_2{}^0$ Säure nach Lüdersdorff's Säureproben enthielt. Die Maische hatte die Temperatur von 30° C., als die aus nur 20 Pfd. Malzschrot bereitete Hefe zugesetzt wurde. Nach 96 Stunden war die Maische ausgegohren, u. es wurde dann durch die Destillation eine Ausbeute von 26,5 Kannen (61 Quart) Branntwein von 50 p. c. bei + 15° C. erhalten, vollkommen frei von Terpentingeruch und Geschmack u. im hohen Grade rein schmeckend. Es ist mehr als glaublich, dass die Bereitung von Branntwein aus Sägespänen im grossen Maassstabe gelingen wird, wenn man durch fortgesetzte Versuche gefunden hat, mit wie viel Wasser man die Säure verdünnen muss, und wie lange man das Sieden fortzusetzen hat. Denn diese beiden Factoren üben den grössten Einfluss auf die Zuckerbildung aus. Wenn es gelänge, die gesammte Cellulose der Sägespäne in Traubenzucker zu verwandeln, so würde man von jedem Centner lufttrockener Sägespäne wenigstens 12 Kannen (27,4 Quart) Branntwein von 50 p. c. bei + 15° C. erhalten. Die Sägespäne von Laubbäumen würden wahrscheinlich die besten Resultate liefern. (Pharm. Centralh. **14**. 182.)

Die Krupp'sche Gussstahlfabrik zu Essen. Die Gussstahlfabrik der Firma Fried. Krupp besteht seit dem Jahre 1810. Sie wurde von dem zeitigen Inhaber Alfred Krupp seit dem Jahre 1826 betrieben und im Jahre 1848 für alleinige Rechnung übernommen. Das Etablissement hat sich allmälig entwickelt und vergrössert. Seine Ausdehnung nahm alljährlich um ein Sechstel bis ein Drittel des Bestandes zu. Dasselbe bedeckt zur Zeit (Januar 1873) einen zusammenhängenden Flächenraum von über 400 Hect., wovon etwa 75 Hect. bedacht sind, und beschäftigt in der Gussstahlfabrik nahezu 12,000 Arbeiter, abgesehen von reichlich 2000 durch Bauunternehmer beschäftigten Arbeitern. In der Hütten- und Grubenverwaltung werden in runder Zahl 5000 Arbeiter gelöhnt. Die Zahl der Beamten und Fixirten beträgt gegenwärtig 739. Im Jahre 1872 überstieg das Quantum des producirten Stahles in Güssen 125 Mill. Kil. (125,000 Tonnen). Es waren 1872 vorhanden: 920 Oefen verschiedener Constructionen, 275 Coaksöfen, 221 Schmiedeessen, 307 Dampfkessel (mit Gesammt-Heizfläche von circa 16,000 Quadrat-Mtr. incl. Locomobilen), 71 Dampfhämmer von 2—1000 Ctr. Gewicht.

Dampfmaschinen-Pferdekraft:

Pferdekraft	2	4	6	8	10	12	13	14	16	18	20
Stückzahl	3	57	46	16	17	6	1	4	38	4	21
Pferdekraft	23	25	30	35	40	45	60	80	100	120	150
Stückzahl	16	3	22	5	2	4	4	2	3	1	5
Pferdekraft	200	500	800	1000							
Stückzahl	1	1	3	1	zusammen 286 Stück.						

Der jährliche Kohlenverbrauch erreichte 500 Mill. Kil. (500,000 Tonnen), der jährliche Gesammt-Coaksverbrauch 125 Mill. Kil. (125,000 Tonnen).

Zum Etablissement gehören: a. eine Gasanstalt, welche zur Versorgung von 16,500 Brennern im Jahre 1872 ca. 5 Mill. Cubikmtr. (155 Mill. Cubikfuss) Leuchtgas lieferte (in Deutschland consumiren nur 10 Städte mehr Gas als die Gussstahlfabrik); b. verschiedene Wasserwerke; dieselben lieferten im Jahre 1872 3,5 Mill. Cubikmtr. Wasser (113 Mill. Cubikfuss); c. Eisenbahn-Anlagen, und zwar: 1. normalspurige Bahn: Gesammtlänge 37,2 Kilomtr. (ca. 5 Meilen), 180 Stück Weichen, 39 Stück Drehscheiben. Der Betrieb geschieht mittels 12 Tender-Locomotiven (6 Stück weitere im Bau) von 400 Mmtr. Cylinder-Durchmesser u. 530 Wagen; 2. schmalspurige Bahn von 785 Mmtr. Spurweite: Gesammtlänge 15,7 Kilomtr. (circa 2 Meilen), 147 Stück Weichen, 65 Stück Drehscheiben. Der Betrieb geschieht durch Pferde und mittels 3 Locomotiven (4 weitere in Ausführung begriffen) von 157 Mmtr. Cylinder-Durchmesser und 270 Wagen. Das Fuhrwesen umfasst einen eigenen Fahrpark und viele Wagen und Pferde, welche durch Unternehmer gestellt werden; d. 80 Telegraphen-Stationen: e. eine Feuerwehr, gegenwärtig bestehend aus einem Chef, 1 Brandmeister, 9 Zugführern und 60 Feuerwehrmännern. Die Feuerwehr versieht zugleich den Wachdienst, f. Consum-Anstalten unter Leitung der Firma, dieselben liefern dem freiwilligen Käufer (Angehörigen der Firma) gegen Baarzahlung Lebensbedürfnisse, Kleidungsstücke, Manufacturwaaren, Schuhwerk etc. zu Selbstkostenpreisen. Die Einnahme der Verkaufsstellen beträgt augenblicklich circa 75000 Thlr. per Monat und ist dieselbe in stetiger schneller Zunahme begriffen. — Hierher gehören noch: 1 Hotel, 3 Bierhallen, 1 Selterswasserfabrik, 1 Dampfmühle u. 1 Bäckerei mit 2 Dampfmaschinen, welche im Durchschnitt monatlich 65000 Kil. Brod producirt; g. Beamten- und Arbeiter-Wohnungen: von ersteren sind bezogen u. im Bau begriffen 206 Stück, von letzteren 2948. Die bestehenden Menagen gewähren Logis u. Verpflegung für 2000 unverheirathete Arbeiter, Menagen für weitere 1500 sind im Bau begriffen. Augenblicklich leben in diesen Wohnungen, an deren Vermehrung mit grösster Energie gearbeitet wird, schon über 8000 Seelen; h. an Lazareth-Anlagen unter Leitung eigens angestellter Aerzte 1 Krankenhaus mit 100 Betten, 1 Epidemien-Lazareth mit 120 Betten; i. eine Kranken-, Sterbe- und Pensionscasse, welche am 1. Januar d. J. einen Bestand von Thlr. 128991. 20. 6. aufwies. Die Firma zahlt zu derselben die Hälfte der Beiträge sämmtlicher Mitglieder. Es sind 10 Fabrikärzte angestellt.

Ausser der Gussstahlfabrik gehören der Firma Fried. Krupp bedeutende Berg- u. Hüttenwerke, welche sie von den Schwankungen der Conjuncturen unabhängig machen und ihr den regelmässigen Bezug gleichartigen besten Rohmateriales sichern. Es umfasst: 1. die Krupp'sche Bergwerks-Verwaltung: a. an Kohlenzechen: 1. Zeche „Graf Beust", 2. „Ernestine", 3. „Friedrich Ernestine", 4. „Hannover", sowie $^1/_3$ Betheiligung an den Concessionen „Humboldt und Diergardt" auf der linken Rheinseite; b. an Eisenstein-Gruben: 1. in den Bergrevieren Kirchen, Daaden, Siegburg, Hamm, Neuwied zus. 64 Gruben (Nr. 1—64), 2. in den Bergrevieren Wetzlar, Weilburg, Diez, Oberhessen, Rheinhessen u. Dillenburg zus. 294 Gruben (Nr. 95—358), 3. in den Bergrevieren Hamm an d. Sieg, Wied, Unkel, Coblenz, Ründeroth zus. 56 Gruben (Nr. 359—413). Im Ganzen 414 Gruben mit einem Grubenfelde von mehr als 200 Mill. Quadratmtr. (20,000 Hect. = 5130 preuss. Morgen). Endlich besitzt die Firma Fr. Krupp bedeutende Concessionen vorzügl. Eisenerzlager in Nord-Spanien, von welchen bis zu 300,000 Ton. Erze jährlich zur Stahlfabrication nach Essen importirt werden sollen. Hierzu ist die Anlage einer 12 Kilomtr. langen Eisenbahn in Spanien, sowie der Bau eigener Dampfer bereits in Ausführung begriffen. — 2. Die Krupp'sche Hüttenverwaltung umfasst: a. die Sayner Hütte nebst Oberhammer mit 2 Hochöfen, wovon der eine mit Holzkohlenbetrieb. Beide Oefen produciren täglich 20,000 Kil. Spiegel- und Holzkohlen-Spiegeleisen. Mit der Sayner Hütte ist eine Eisengiesserei u. eine Maschinenfabrik verbunden; b. die Mühlhofer Hütte am Rhein, mit der Rheinischen Eisenbahn vom Bahnhof Engers aus in Geleisverbindung versehen, 4 Hochöfen (wovon 3 neuester schottischer Construction) mit pneumatischen Aufzügen. Dieselben produciren Spiegel-, Bessemer- u. Qualitäts-Eisen ca. 45,000 Kil. pro Ofen täglich; c. die Hermanns-Hütte am Rh. bei Neuwied, ebenfalls durch Zweigbahn mit der Rheinischen Eisenbahn in Verbindung, steht mit 1 Hochofen im Betriebe, 2 weitere sind im Bau begriffen; d. die Bendorfer Hütte, mit 1 Hochofen älterer Construction, ist gegenwärtig nicht im Betriebe; e. die Johanneshütte (früher dem Deutsch-Holländ. Actienvereine für Hüttenbetrieb u. Bergbau gehörig) in Duisburg a. R. arbeitet mit 4 Hochöfen von je 700—800 Ctr. tägl. Production. Die Anlage von weiteren 6 Hochöfen ist in Angriff genommen. Schienenverbindung mit Rhein. u. Berg-Märk. Bahn ist vorhanden. Die Hütte besitzt eine Coakerei mit 140 Oefen im Betriebe u. 120 Oefen im Bau begriffen. Die Krupp'sche Hütten-Verwaltung producirt demnach gegenwärtig mittels 11 Hochöfen pro Monat nahezu 12 Mill. Kil. Roheisen. (Oesterr. Ztschr. **21.** 175.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 26. **Chemisches Central-Blatt.** 25. Juni 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Krebs, Ein *Faraday'scher Explosionsversuch.* In Tyndall's „die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung", 2. Aufl., S. 146, wird bemerkt: Faraday schmolz reines Eis unter Terpentinöl und fand, dass die so erlangte Flüssigkeit weit über den Siedepunkt erhitzt werden konnte, u. dass das durch die Wärme bewirkte Aufwallen der Flüssigkeit mit der Heftigkeit einer Explosion geschah. Das Gelingen dieses Versuches ist von Böttger (Pol. Notizbl. 1872. 382) in Frage gestellt worden. Vf. hat ihn dagegen häufig wiederholt und giebt einige Vorsichtsmaassregeln an, welche zum Gelingen von Versuchen über Siedeverzüge überhaupt nöthig sind. Zuerst kommt es darauf an, dass das Glas möglichst rein (knopfblasen- u. streifenfrei) sei. Am besten eignet sich eine 1 Cmtr. weite, 20—30 Cmtr. lange, am einen Ende vorzüglich zugeschmolzene Röhre aus ganz reinem Glase; weniger gut sind Probirgläser, da diese meist Streifen oder Knöpfe haben und nachlässig zugeschmolzen sind. Ferner muss man langsam erhitzen, weshalb ein Erhitzen über dem Oelbade dem über freiem Feuer vorzuziehen ist. Das Glasrohr ist am freien Ende etwas umgebogen, damit bei der Explosion das Wasser nicht ins Oelbad geschleudert wird. Gut ist es, wenn man vor dem Versuche die Glasröhre mit Schwefelsäure auskocht und dann mit reinem Wasser nachspült. Meist tritt die Explosion nicht ohne vorhergehendes Sieden ein. Späterhin hin hört das Sieden einige Zeit ganz auf, während die Temperatur des Oelbades oft bis 120° C. steigt; dann aber wird plötzlich ein Theil des Wassers nebst dem darüber befindlichen Oele herausgeworfen. Bei der Ausführung des Faraday'schen Versuches verfährt man am besten folgendermaassen. Ueber einer Gasflamme steht auf einem Drahtnetz ein Becherglas mit Oel und in dieses wird ein Thermometer, sowie die vorhin beschriebene Glasröhre eingehängt. Vf. hat nun gefunden, dass, wenn die Glasröhre auch nur mit ausgekochtem destilirten Wasser (etwa bis $^2/_3$), über welchem eine 1 Cmtr. hohe Schicht von Terpentinöl stand, gefüllt war, eine Explosion fast regelmässig eintrat, nachdem das Wasser einige Zeit in gewöhnlicher Art gekocht hatte. Besser allerdings gelingt der Versuch, wenn gewöhnliches zerstossenes Eis eingefüllt wird. Besser noch gelingt es mit Eis, welches man aus destillirtem, ausgekochtem Wasser, sei es in der Winterkälte oder mittels einer Kältemischung (Wasser und salpetersaures Ammoniak) erzeugt hat. Setzt man z. B. ausgekochtes destillirtes Wasser in einem Becherglase der Winterkälte aus, so bildet sich am Rande des Glases so reines Eis, dass man meint, das Wasser sei noch gar nicht gefroren; in der Mitte dagegen sieht man einen wahren Knäuel von Luftblasen (gewöhnlich in Form eines Ellipsoids) im Eise eingefroren. Taucht man das Becherglas kurze Zeit in warmes Wasser, so lässt sich der Eisblock herausnehmen und nun kann man ein Stück von dem wasserklaren Eise abtrennen, zerstossen und in die Röhre einfüllen. Einfacher noch ist es, ausgekochtes, destillirtes Wasser in die Röhre zu giessen, mit einer Schicht Terpentinöl zu bedecken u. das Wasser entweder in der Winterkälte, oder in einer Kältemischung frieren zu lassen. Erhitzt man hierauf im Oelbade zum Sieden, so tritt in der vorhin beschriebenen Weise die Explosion ein. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 170.)

F. Kohlrausch, Zurückführung der Siemens'schen *galvanischen Widerstandseinheit* auf absolutes Maass. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 1.)

H. Schneebeli, Beiträge zur Kenntniss des *Stabmagnetismus*. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 141.)

E. Edlund, Ueber die *Natur der Elektricität*. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 95.)

Th. Schwedoff, Ueber *Elektricitätsstrahlen* und die Gesetze ihrer Verbreitung und Zurückwerfung in leitenden Platten. (Pogg. Ann. Ergänz.-Bl. **6**. 85.)

C. Pape, Bestimmung der *optischen Constanten des Kupfervitrioles*. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 35.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution der festen Körper*. Abhandlung V. Theoretische Einleitung, Abhandlung VI. Methode, Abhandlung VII. Die einfachen regulären Chloride, Bromide und Jodide, und daran sich Anreihendes. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 58. 69. 76.)

A. Müller, Studien über *Affinität in Eisenchloridlösungen* ohne Veränderung des Aggregatzustandes. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 123.)

F. Cintolesi, *Verdampfung des Wasseralkoholgemisches* mit dem Maximum der Contraction. Vf. hat auf Veranlassung von Schiff geprüft, wie sich das Gemisch von Wasser und Alkohol, welches der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ entspricht und bekanntlich das Maximum der Contraction zeigt, beim Verdampfen verhält. Wie zu erwarten stand, trat bei 100° vollkommene Dissociation ein. Verdampft man aber unter vermindertem Drucke, bei etwa 80°, so beobachtet man noch merkliche Contraction im Dampfzustande. Dieselbe entspricht etwa einer Mischung $C_2H_6O + \frac{1}{2}H_2O$, also nahezu derjenigen Mischung von Alkohol und Wasser, welche bei der Destillation des wässrigen Weingeistes gegen 80° in grosser Menge überdestillirt und einen fast constanten Siedepunkt zeigt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 143.)

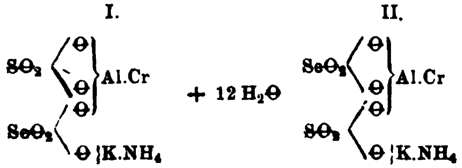
S. Zavaglia, Vorrichtung zum *Verdampfen automatisch gewogener Mengen von Flüssigkeit*. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Hebel, welcher einerseits auf der Wagschale ruht, andererseits aber ein Schwimmerventil trägt, durch dessen Senkung der Gaszufluss unterbrochen wird. Man bringt Lampe und Gefäss auf einer Tafelwage ins Gleichgewicht, fügt den Apparaten noch so viel an Gewicht zu, als man Flüssigkeit verdampfen will, und stellt die eine Seite des Hebels auf die Wagschale ein. Ist die bestimmte Menge Flüssigkeit verdampft, so hebt sich die Wagschale. Dadurch senkt sich das Schwimmerventil und die Lampe verlischt in Folge der Unterbrechung des Gaszuflusses. (Ber. Chem Ges. **6**. 142.)

3. Anorganische Chemie.

v. Gerichten, Ueber *Selensäure* und ihre Salze. Die beste Methode zur Darstellung der Selensäure ist die von Mitscherlich mit einigen kleinen Abänderungen. Sie wird folgendermaassen ausgeführt. Das Selen, ob rein, ob schwefelhaltig, wird durch Salpetersäure zu seleniger Säure oxydirt. Hierauf Zusatz von Kali und Einleiten von Chlor bis zur vollständigen Oxydation zu Selensäure, Fällen derselben als Barytsalz und Zersetzen des letzteren mit wenig Ueberschuss von kohlensaurem Kali in der Kälte. Versuche haben bewiesen, dass der selensaure Baryt durch kohlensaures Kali ziemlich vollständig oder vielmehr für diesen Zweck zur Genüge zersetzt wird, obwohl die Umsetzung, wie H. Rose ganz richtig bemerkt, nicht so vollständig ist, wie sie quantitative Genauigkeit erfordern dürfte: So gaben 24,23 Grm. selensauren Baryts nach dem Behandeln mit kohlensaurem Kali und Wiederausfällen des ersteren aus der vorher natürlich mit Salpetersäure neutralisirten Lösung durch Chlorbarium 23,81 selensaures Baryt; 0,64 Grm. selens. Baryts gemengt mit 0,78 Grm. schwefelsauren Baryts gaben nach dem nämlichen Verfahren wieder 0,59 Grm. selens. Baryt. Man sieht, diese Trennungsmethode der Selensäure von Schwefelsäure ist in unserem Falle immer noch dem Zwecke entsprechend. Das so erhaltene selensaure und kohlensaure Kali wird zur Neutralisation des letzteren mit Salpetersäure behandelt und die Selensäure sodann mit Bleisalz gefällt und das selensaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt, oder es kann die Methode von v. Hauer (Wien. akad. Sitzungsber. **39**. 399.) angewendet und auf das selensaure Cadmiumoxyd ausgegangen werden. Jedoch bemerkt Vf. gegen Wohlwill (Ann. Chem. Pharm. **114**. 169), dass beim längeren Behandeln mit Schwefelwasserstoff das selensaure Bleisalz vollständig zersetzt wird, dagegen das Kupfersalz zwar ebenfalls vollständig zerlegt wird, das resultirende Schwefelkupfer aber nicht ohne Oxydation ausgewaschen werden kann, was H. Topsoe zuerst gegen die Methode von Wohlwill bemerkt. — Die *selensauren Salze* sind wie bekannt, im Allgemeinen mit den schwefelsauren, chromsauren und mangansauren isomorph, und ebenso sollten sie es sein mit den molybdänsauren, wolframsauren, eisensauren etc., entsprechend der allgemeinen Formel $(H_2)MR_4$. Diesem Isomorphismus der selensaure Salze mit den schwefelsauren

nachzuweisen, gab zu einer Zeit, als der Chemiker den genau gekannten Gesetzen des Homöomorphismus mit mehr Recht Achtung zollte, als der heutige Chemiker den unsicheren Andeutungen einer sogenannten Werthigkeit, wohl den ersten Impuls zur genaueren Untersuchung der selensauren Salze, und so hatte denn auch Mitscherlich selber schon in dieser Richtung den beiden späteren Forschern v. Hauer und Wohlwill vorgearbeitet. In neuester Zeit hat H. Topsoe die selensauren Salze und insbesondere Doppelsalze einer genauen krystallographischen Untersuchung unterworfen, und so richtete denn Vf. sein Augenmerk auf die Erforschung der Mischlingssalze der ganzen isomorphen Säurereihe, und zwar wurden zuerst die schwefelselensauren und die selenschwefels. Doppelsalze, sowohl der Alaungruppe als der Gruppe mit der allgemeinen Formel $m_2R\Theta_4 + MR\Theta_4 + 6H_2\Theta$ dargestellt und genauer untersucht. So wurden dargestellt und einer genauen chemischen und krystallographischen Analyse unterworfen: Die schwefelselensauren Alaune von der Formel I; die selenschwefelsauren Alaune von der Formel II; die schwefelselensauren Doppelsalze der Formel $m_2Se\Theta_4.MS\Theta + 6H_2\Theta$ und die selenschwefelsauren Doppelsalze der Formel $m_2S\Theta_4.MSe\Theta_4 + 6H_2\Theta$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 162.)

I. II.



4. Organische Chemie.

H. Schiff, Ueber ein eigenthümliches *Condensationsproduct des Glyoxals*. Dasselbe bildet sich, wenn man die essigsaure Lösung des Glyoxals mit etwas Salzsäure in gelinder Wärme stehen lässt. Man erhält dann nach einigen Tagen ein blendend weisses Pulver, ganz vom Aussehen des Stärkemehles. Es entspricht der Zusammensetzung $\Theta_{12}H_{14}\Theta_{13} = 6\,\Theta_2H_2\Theta_2 + H_2\Theta$, es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich und überhaupt durch grosse Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet. Die Verbindung scheint nur e i n Hydroxyl und keine Aldehydgruppe zu enthalten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 143.)

R. Fittig, Ueber einen *neuen Kohlenwasserstoff* aus dem Diphenylenketon. Das Diphenylenketon $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4\\ |\\ \Theta_6H_4\end{matrix}\right\rangle\Theta\Theta$ wird durch Destillation über Zinkstaub nach Art der Chinone leicht und vollständig glatt reducirt. Man erhält einen farblosen, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Kohlenwasserstoff, welcher in dünnen glänzenden Blättchen oder in warzenförmigen Aggregaten krystallisirt und bei 113—114° schmilzt. Vf. ist damit beschäftigt, diesen Kohlenwasserstoff eingehender zu studiren. Es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass derselbe das bis jetzt nicht bekannte *Diphenylenmethan* $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4\\ |\\ \Theta_6H_4\end{matrix}\right\rangle\Theta H_2$ ist. Derselbe Kohlenwasserstoff wird nach Analogie mit der Diphenylbildung aus Benzol höchst wahrscheinlich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch eine glühende Röhre auftreten. Da indess Graebe (C.-Bl. 1873. 216) diesen Versuch bereits angekündigt hat, so verzichtet Vf. auf die Ausführung desselben. (Ber. Chem. Ges. **6**. 187.)

S. M. Losanitsch, Ueber die *Einwirkung der Benzoësäure auf das Phenylsenföl*. Hofmann erhielt durch Einwirkung von Essigsäure auf Phenylsenföl ein phenylirtes Diacetamid (C.-Bl. 1870. 614). Ebenso gewann Vf. bei Anwendung von Benzoësäure *Phenyldibenzoylamid*. 1 Mol. Phenylsenföl und 2 Mol. Benzoësäure wurden in einem zugeschmolzenen Rohre bei 130—150° drei Stunden zusammen erhitzt. Nachdem das Rohr erkaltet war, erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, und beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich unter starkem Drucke ein Strom von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die weisse, blättrig-krystallinische Masse wurde aus Alkohol zweimal umkrystallirt; die gereinigten Krystalle schmelzen bei 155°. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \Theta S\end{matrix}\right\}N + 2\,\Theta_6H_5.\Theta\Theta.\Theta H = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ (\Theta_6H_5.\Theta\Theta)_2\end{matrix}\right\}N + \Theta\Theta_2 + H_2S.$$

Vf. hat versucht, auch Phenylsenföl u. Salicylsäure auf einander einwirken zu lassen. Die nöthige Menge dieser Substanzen hat er im zugeschmolzenen Rohre bis auf 200° erhitzt. Aber die Wirkung findet bei dieser Temperatur noch nicht statt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 176.)

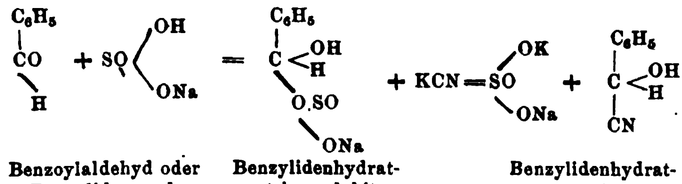
P. Weselsky, Ueber einige *Jodsubstitutionsproducte*. Vf. stellt, um spätere Reclamationen zu vermeiden, diejenigen Jodsubstitutionsproducte, welche er durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd bereits dargestellt und analysirt hat, zusammen. Es sind: Monojodoxybenzoësäure, Dijodoxybenzoësäure, Monojodparaoxybenzoësäure, Dijodparaoxybenzoësäure, Tetrajodparaoxybenzoësäure, Monojodsalicylsäure, Dijodsalicylsäure. (Nicht zu

erhalten waren Tri- u. Tetrajodoxybenzoësäure, Trijodparaoxybenzoësänre, Tri- u. Tetrajodsalicylsäure.) Mononitromonojodoxybenzoësäure, Mononitromonojodparaoxybenzoësäure, Mononitromonojodsalicylsäure. (Dazu eine Reihe Salze dieser Säuren.) Mononitromonojodphenole (und Salze), Dinitromonojodphenol (und Salze), Monojodresorcin, Dijodresorcin, Mononitrodijodresorcin, Monojodthymol, Jodanethol. (Ber. Chem. Ges. 6. 176.)

H. Hübner und **O. Brenken**, *Darstellung der Chlorsalicylsäure*, $\Theta_6H_3Cl\Theta H\Theta\Theta\Theta H$, durch Einwirkung von Chlor auf Salicylsäure. Es wurden 40 Grm. Salicylsäure mit sehr viel Schwefelkohlenstoff vermischt. In dieses Gemisch wurde (aus einer berechneten Menge Braunstein) getrocknetes Chlor unter starker Abkühlung u. Umschütteln eingeleitet. Der Schwefelkohlenstoff wurde durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt, u. die zurückbleibende weisse Masse in sehr viel siedendem Wasser gelöst, aus welcher Lösung sich kleine weisse Nadeln von Chlorsalicylsäure abschieden, die bei dreimaligem Umkrystallisiren einen unveränderlichen Schmelzpunkt von 172,5 C. zeigten. Die aus dem Bariumsalz abgeschiedene freie Säure zeigte denselben Schmelzpunkt. Dargestellt wurden das Bariumsalz mit $3H\Theta$, das Bleisalz wasserfrei, das Kupfersalz wasserfrei und das Silbersalz wasserfrei. Diese Chlorsalicylsäure ist mit der von Hübner und Weiss dargestellten (Orthooxymetachlorbenzoësäure) identisch (vergl. d. folgende Mitthlg.). (Ber. Chem. Ges. 6. 174.)

H. Hübner und **G. Weiss**, *Ueberführung der Benzoësäure in Metachlororthoxybenzoësäure*. Monochlorbenzoësäure wurde erhalten durch Erhitzen von 7 Grm. Benzoësäure, 4 Grm. Braunstein u. 40 Grm. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150°. Das Bariumsalz derselben ist wasserfrei u. bildet lange Nadeln. Diese Säure geht durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure in Metachlororthonitrobenzoësäure, $\Theta_6N_3.Cl.N\Theta_2.\Theta\Theta\Theta H$, (bei 136° schmelzend) über. Letztere wurde durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in Metachlororthoamidobenzoësäure, $\Theta_6H_3.ClNH_2.\Theta\Theta\Theta H$, (sehr schwer lösliche Nadeln, bei 148° schmelzend) u. diese endlich durch salpetrige Säure in Metachlororthooxybenzoësäure, $\Theta_6H_3.Cl.\Theta H.\Theta\Theta\Theta H$, umgewandelt, welche, bei 170—171° schmelzend, mit der in der vorigen Abtheilung beschriebenen Chlorsalicylsäure identisch ist. (Ber. Chem. Ges. 6. 175.)

O. Müller, *Darstellung von Mandelsäure*. Die Mandelsäure ($\Theta_8H_8\Theta_3$) ward im Jahre 1832 von Winkler bei Gelegenheit der Untersuchung des Bittermandelwassers zuerst dargestellt; in Folge einschlägiger Entdeckungen von Liebig und Wöhler unterwarf jedoch Winkler im Jahre 1863 die Mandelsäure einem nochmaligen Studium, als dessen Frucht er die Erklärung abgab, dass sich obige Säure bilde, wenn Chlorwasserstoffsäure mit einem Gemenge von Bittermandelöl und Blausäure abgedampft werde. Im Jahre 1848 stellte Wöhler die Mandelsäure dar durch Behandlung von Amygdalin mit Salzsäure; die Bildung und die Formel der Säure aber wurden erst ganz klar, als Wislicenus aus Acetaldehyd, Blausäure und Salzsäure Aethylidenmilchsäure darstellen lehrte und man nun die Mandelsäure als Phenylglykolsäure betrachten musste. Während nun die Darstellung derartiger niedermolecularsubstituirter Aldehydderivate ohne grosse Schwierigkeit von Statten geht, indem Acetaldehyd u. seine nächst höheren Homologen sich doch wenigstens noch einigermaassen mit Salzsäure, Blausäure und Wasser mischen lassen, mischen sich die hochmolecularen Aldehyde, wie Benzoylaldehyd nicht mehr mit $HCl, H\Theta N$ und $H_2\Theta$: die gegenseitige Einwirkung dieser beiden Gruppen, also die Darstellung nach Winkler'scher Methode, lieferte nur geringe Ausbeuten. Es galt nun, den Versuch zu machen, das Aldehydschwefligsäure-Additionsproduct des Benzoylaldehydes mit Cyankalium zusammenzubringen, indem Vf. sich der Hoffnung hingab, der Schwefligsäurerest könnte sich mit dem Kalium des Cyankaliums vereinigen u. als neutrales Sulphit sich abscheiden, während das Cyan an die Stelle des Schwefligsäurerestes tretend nun unter denselben Bedingungen das Cyanderivat des Aldehydes bilden helfen würde. Dieser Vorgang lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Benzoylaldehyd oder Benzylidenoxyd. — Benzylidenhydrat-natriumsulphit. — Benzylidenhydrat-cyanür.

Dieses letztere Cyanür wäre nun die letzte Station zur Darstellung der Mandelsäure: man brauchte es nur mit Salzsäure und Wasser zu behandeln, um neben Salmiak jene Säure zu erhalten:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ C<^{OH}_{H}\\ |\\ CN\end{matrix} + HCl + 2\,H_2O = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ C<^{OH}_{H}\\ |\\ CO\\ \diagdown\\ OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Benzylidenhydrat-}\\ \text{Carboxylsäure,}\\ \text{Phenylglykolsäure}\\ \text{oder Mandelsäure.}\end{matrix}$$

Diese Hoffnung, es möge wirklich obige Umsetzung stattfinden, bestätigte sich nun im Verlaufe der Untersuchung auf die erwartete Weise. Erst stellte Vf. durch Schütteln von Bittermandelöl mit einer concentrirten Lösung von Hydronatriumsulphit (saurem schwefligsauren Natron) das Aldehyd-Additionsproduct dar. Das krystallinische *Benzylidenhydratnatriumsulphit* ist in Alkohol unlöslich, dagegen zeigte es doch schon, in gewöhnlicher Temperatur mit Cyankalium u. Aethylalkohol zusammengebracht, nach längerer Zeit eine Einwirkung, insofern, als das Gemisch sich bräunte und einen viel schwereren salzigen Niederschlag absetzte. Man wandte nun, auf 50 Grm. des Benzylidenhydratnatriumsulphites statt der theoretisch erforderten 16,08 Grm. Cyankalium einen Ueberschuss an u. zwar 25,0 Cyankalium, pulverisirte beide Körper fein und liess sie nun mit ziemlich viel (circa 90 %igem) Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rücklaufkühler ca. 9 Stunden gegenseitig einwirken. Es bildete sich, während das Gemisch beim Sieden heftig stiess, unter nebenhergehender Entwickelung von CNH u. OH_3 — die wahrscheinlich von einer spontanen Zersetzung des KCN resp. von einem $K_2\Theta\Theta_3$ oder $K\Theta H$-Gehalt desselben herrührte — ein ziemlich schwerer salzartiger, leicht sich absetzender Niederschlag u. die alkoholische Lösung wurde dunkelbraun. Letztere ward vom ersteren abfiltrirt, dieser dann noch mit Alkohol gewaschen, bis er weiss geworden, getrocknet und untersucht. Er enthielt der überwiegenden Menge nach $KNaS\Theta_3$, sehr wenig $K\Theta N$ und $K_2\Theta\Theta_3$ und wog ca. 30,0 Grm. Der Berechnung nach musste er ca. 35,14 Grm. wiegen, wenn der Verlauf glatt quantitativ vor sich gehen sollte; obige 30 Grm. stimmen doch einigermaassen zu letzterer Zahl, sodass man schon annehmen durfte, das Cyanür werde sich hauptsächlich gebildet haben.

Das *Cyanür*, das Analogien gemäss ölig sein dürfte, zu isoliren, gelang dem Vf. nicht; er richtete daher sein Augenmerk sofort auf die Weiterbearbeitung desselben, indem er jene dunkelbraune alkoholische Lösung durch Destillation vom Alkohol befreite und den syrupartigen Rückstand mehrmals mit verdünnter Salzsäure behandelte. Die sauren wässrigen Flüssigkeiten wurden vereint abgedampft, der etwas schmierige Rückstand wieder mit Wasser behandelt, die saure Flüssigkeit abfiltrirt und über überschüssigem $Ba\Theta\Theta_3$ eingedampft. Der Rückstand ward in einem Trichter mit einem Gemische von 1 Alkohol auf 3 Aether gewaschen, bis er weiss war und die Waschflüssigkeit farblos ablief. Den so gereinigten Rückstand zerrieb man mit Wasser zu einem dünnen Brei, gab denselben in einen Glascylinder, versetzte ihn mit einem minimen Ueberschusse von Schwefelsäure u. schüttelte nun das Gemisch mehreremal mit Aether aus. Die ätherische Lösung gab verdunstet, nach nochmaligem Reinigen mit Thierkohle und mehrmaligem Umkrystallisiren, schöne *Mandelsäure*, deren Krystallform, Geschmack, Geruch, Löslichkeitsverhältnisse und Zusammensetzung den früher beschriebenen völlig entsprachen. Den Schmelzpunkt der Säure, bisher unbekannt, bestimmte Vf. zu 115° C. (Arch. Pharm. [3] **2**. 385.)

H. Schiff, Einwirkung von *Aldehyden auf natürliches Coniin*. Die Einwirkung findet nach der allgemeinen Formel: $2\,\Theta_8H_{14}.NH + \Theta_nH_m\Theta = H_2\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_8H_{14}.N\\ \Theta_8H_{14}.N\end{matrix}\right\}\Theta_nH_m$ Statt, aber die Reinigung der Producte wird durch den unerwarteten Umstand erschwert, dass das natürliche Coniin in ausgezeichneter Weise auf die Aldehyde condensirend einwirkt. Mit Acetaldehyd erhielt Vf. reichliche Mengen von Aldehydharz, u. auch andere homologe Aldehyde wurden beim Erwärmen in höhersiedende Körper übergeführt. Die Aldehydderivate des Coniins haben keine oder nur sehr schwach ausgesprochene basische Eigenschaften. (Ber. Chem. Ges. **6**. 143.)

W. Städel, Ueber *Bildung und Zersetzung der Ketone*. Nachdem Vf. früher (C.-Bl. 1872. 294) gefunden, dass die Benzophenonparadisulphosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat nahezu die theoretische Menge von Paraoxybenzoësäure und Phenol giebt, wandte er diese Reaction zuvörderst auf *Benzophenon* an und fand, dass sich dasselbe leicht und vollständig in benzoësaures Kali und Benzol zerlegt. — Ferner wurde die Spaltung des *Anthrachinons* versucht. Man erhielt dabei eine Säure, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, sowie durch ihren höheren Schmelzpunkt als von der Benzoësäure verschieden erwies. Vf. hofft bald darüber Mittheilung machen zu können, ob diese Säure mit der *Benzoylbenzoësäure* Zincke's identisch oder isomer ist, oder nicht. Hieran knüpft Vf. Betrachtungen über den Vorgang der *Ketonbildung*, auf welche zu verweisen ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 178.)

H. Hübner und **O. Brenken**, *Darstellung des Monobromphenols*, $\Theta_6H_4Br\Theta H$. a. *aus*

β-*Bromsalicylsäure* durch trockne Destillation. Die durch Einwirkung von Brom auf Salicylsäure erhaltene Bromsalicylsäure, $C_6H_3BrOHCOOH$, wurde mit gebranntem Kalke der trockenen Destillation unterworfen. Die bei 235° übergehende Hauptmenge erstarrte zu einer Krystallmasse: Monobromphenol, identisch mit dem unter b. beschriebenen. Dieses wurde mit 10 Volumen Eisessig vermischt und mit rauchender Salpetersäure nitrirt. Das so erhaltene Monobrommononitrophenol bildet lange, schwefelgelbe, stark glänzende Nadeln, die bei 87—88° C. schmolzen, sich wenig in kaltem Alkohole und Wasser, leicht in kochendem Alkohol und Wasser, auch in Aether u. Chloroform lösen, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind und unter Wasser schmelzen Dargestellt wurden das Bariumsalz, $(C_6H_3BrNO_2O)_2Ba$, das Kaliumsalz, $C_6N_3BrNO_2OK + 2H_2O$, u. das Natriumsalz $C_6H_3BrNO_2ONa$. Dieses Monobrommononitrophenol ist mit dem von Brunck aus Nitrophenol und Brom dargestellten Monobromnitrophenol, welches bei 88° C. schmilzt, wohl identisch. — b. *aus krystallisirtem Phenol und Brom.* Der Zweck dieser Darstellung war, zu untersuchen, ob sich bei der Bromirung des Phenols das eben beschriebene Monobromphenol bildet, und ob sich unter diesen Umständen, wie beim Chloriren des Phenols nach Faust und Müller (C.-Bl. 1872. 758), zwei isomere Monobromphenole bilden. 100 Grm. krystallisirtes Phenol wurden in 300 Grm. Eisessig gelöst; in diese Lösung wurde eine mit 200 Grm. Eisessig verdünnte, für Monobromphenol berechnete Menge tropfenweise unter starker Abkühlung eingetragen und die entstandene Masse in Wasser eingegossen, wobei sich ein tief violet gefärbtes schweres Oel abschied, von welchem etwa unangegriffenes Phenol durch Destillation entfernt wurde. Das so erhaltene Monobromphenol wurde, statt in das Nitrophenol, zufällig in das Dinitromonobromphenol, $C_6H_2Br(NO_2)_2OH$, überführt u. zwar auf die beim Mononitrobromphenol angegebene Weise, nur mit dem Unterschiede, dass die für Dinitrobromphenol berechnete Menge Salpetersäure angewendet und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Die essigsaure Lösung wurde in Wasser gegossen, worauf sich eine braune harzartige, stechend riechende Masse abschied, welche in siedendem Wasser gelöst und dann mit kohlensaurem Kali gekocht wurde. — Das so entstandene Kaliumsalz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt, und aus demselben die freie Säure durch HCl abgeschieden. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol, dagegen sehr leicht in siedendem Alkohol. Aus Alkohol krystallirt sie in langen haarfeinen blassgelben Nadeln, die bei 115° C. schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist die freie Säure etwas flüchtig. Dargestellt wurde das Kaliumsalz, $C_6H_2Br(NO_2)_2OK + 1^1/_2H_2O$, das Bariumsalz, $(C_6H_2Br(NO_2)_2O)_2Ba + 3^1/_2H_2O$, das Calciumsalz, $(C_6H_2Br(NO_2)_2O)_2Ca + 12H_2O$. Diese Säure ist wohl mit der von Armstrong aus dibromphenolsulphos. Kalium durch Behandlung mit Salpetersäure und der von Laurent durch Auflösen von Dinitrophenol in erwärmtem Brom erhaltenen Säure (welche bei 117° schmelzen) identisch. — Körner fand bei der Bromirung und nachherigen Nitrirung des Phenols ein Dinitrophenol, welches bei 78° schmilzt, wogegen hier bei derselben Darstellungsweise ein Dinitrophenol entstand, welches bei 115° schmilzt, woraus man schliessen könnte, dass der Unterschied zwischen Körner's Säure u. der vorliegenden darauf beruht, dass bei der Bromirung des Phenols, wie bei der Chlorirung nach Faust und Müller sich zwei isomere Monobromphenole bilden, von denen zufällig Körner das eine, die Vff. das andere rein erhalten haben. Um dieses genauer festzustellen, wurde eine neue Menge Bromphenol auf früher angegebene Weise dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass die essigs. Lösung zur Abscheidung des Bromphenols nicht in Wasser gegossen, sondern zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure ein starker Kohlensäurestrom durchgeleitet wurde. Schon hierbei schieden sich kleine weisse Krystalle aus der Lösung ab. Aber erst durch Anwendung einer sehr starken Kältemischung gelang es, eine sehr grosse Menge dieser Krystalle zu gewinnen; und zwar zeigte es sich, dass nach Ausscheidung der erwähnten Krystalle die Mutterlauge bei fernerer Anwendung einer Kältemischung nicht krystallisirte; trotzdem in der Mutterlauge noch (flüssiges) Bromphenol enthalten war. Die mit noch etwas Essigsäure u. Bromwasserstoff verunreinigten Krystalle wurden abgepresst, bis sie vollständig trocken und von Essigsäure möglichst befreit waren. Der Bromwasserstoff wurde durch wiederholtes vorsichtiges Schmelzen entfernt, dann wurde die ganze Masse destillirt, wobei das bei 235—236° C. Uebergehende gesondert aufgefunden wurde. Nach dem Erkalten erstarrt das ganze Destillat zu einer schönen, schwach röthlich gefärbten atlasglänzenden Masse, die aus Chloroform wiederholt umkrystallisirt wurde.

Das *Monobromphenol* krystallisirt in farblosen, zollgrossen, dem Alaun ähnlichen Krystallen, die bei langem Liegen an der Luft sich schwach röthlich färben. Ueber Schwefelsäure verändern sie sich nicht und scheinen auch sehr wenig zu verdunsten. In viel kaltem Wasser sind sie löslich, leichter löslich in heissem Wasser. In Eisessig, Alkohol und Chloroform sind sie ebenfalls leicht löslich und können aus der essigs. Lösung durch Wasser nicht wieder ausgefällt werden. Aus Chloroform krystallisirt werden schöne grosse Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 63—64° C., sie sieden bei 235—236°, ohne sich zu zersetzen.

Es ist also aus dieser Untersuchung mit ziemlicher Gewissheit der Schluss zu ziehen, dass bei der Bromirung des Phenols zwei isomere Monobromphenole entstehen (ein

flüssiges und ein krystallisirtes, entsprechend den beiden isomeren Monochlorphenolen). Indessen völlige Gewissheit darüber wird erst eine noch nicht beendete Untersuchung über das Verhalten der Nitroverbindungen dieser beiden Bromphenole geben. (Ber. Chem. Ges. **6.** 170.)

H. Hlasiwetz u. **J. Habermann**, Untersuchung über die *Proteïnstoffe* (Fortstzg. von C.-Bl. 1872. 535.) Die Abhandlung enthält die ausführliche Beschreibung des Verfahrens, die Proteïnstoffe (zunächst das Caseïn) mit Salzsäure und Zinnchlorür zu zersetzen, und die entstandenen Producte zu isoliren, wovon schon in der oben citirten Notiz die Rede war. Die Vff. ziehen aus ihren Versuchen die folgenden Schlüsse: 1. Das Caseïn liefert als Zersetzungsproducte ausschliesslich: Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin und Ammoniak. 2. Es liefert weder Kohlenhydrate, noch charakteristische Derivate derselben. Früheren Vermuthungen entgegen können Kohlehydrate bei seiner Constitution nicht betheiligt sein. 3. Es ist höchst wahrscheinlich, dass das stets auftretende Ammoniak von jenen im Caseïn primär enthaltenen Verbindungen abstammt, welche gleichzeitig Asparaginsäure und Glutaminsäure liefern. — Damit ist auch das Verhältniss des sogenannten „lose gebundenen Stickstoffes" der Proteïnstoffe, auf welchen man schon wiederholt aufmerksam gemacht hat, u. dessen genauere quantitative Bestimmung erst kürzlich wieder O. Nasse vornahm, eine ungezwungene Erklärung gefunden. Es ist dies der Stickstoff jener NH_2 Gruppe, die aus Verbindungen wie Asparagin u. Glutamin in der Form von Ammoniak austritt, wenn sich Asparaginsäure und Glutaminsäure bilden. Verbindungen dieser Art, welche beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien unter Wasseraufnahme Ammoniak verlieren, und diese Säuren liefern, müssen in Caseïn und den Proteïnstoffen überhaupt präexistirend angenommen werden. Ob diese indess mit dem gewöhnlichen Asparagin und dem noch darzustellenden homologen Glutamin identisch sind, und ob die erhaltenen Säuren nicht schon Producte einer molecularen Umlagerung und Verschiebung sind, lässt sich vorläufig noch nicht ausmachen. 4. Die Glutaminsäure charakterisirt nicht ausschliesslich die pflanzlichen Proteïnstoffe, wie man nach den Versuchen von Kreussler, der sie aus thierischen nicht erhalten konnte, anzunehmen versucht sein könnte, sondern sie ist ein constantes und der Menge nach bedeutendes Zersetzungsproduct aller bis jetzt noch als Hauptformen angenommenen thierischen Proteïnstoffe. Aus Caseïn wurden im Maximum etwa 29 p. c. erhalten. Auf Grund zahlreicher bereits gesammelter Daten constatiren die Vff., dass die verschiedenen Proteïnmodificationen verschiedene Mengen dieser Producte liefern und es erscheint ihnen jetzt schon als mehr denn eine blosse Vermuthung, dass die Differenz der Eigenschaften der Proteïnmodificationen in einem verschiedenen Verhältnisse der dieselben constituirenden primären Atomgruppen zu suchen sein wird. (Wien. Anz. 1873. 92.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

C. Erhart, Ueber *subcutane Injection bei Pflanzen*. (Arch. Pharm. [3] **2.** 408.)

C. Heitzmann, Ueber das *Verhältniss zwischen Protoplasma und Grundsubstanz im Thierkörper*. (Wien. Anz. 1873. 93.)

Const. Philipps, Ueber die bei der *Rosskastanie* (Aesculus Hippocastanum L.) *auftretenden Ast-Anschwellungen*. (Arch. Pharm. [3] **2.** 424.)

F. Wibel u. **E. Zacharias**, Eine neue Gattung *kalkfällender Pflanzen*. Eine in der Bille, einem bei Hamburg in die Elbe mündenden Flüsschen, massenhaft vorkommende Potamogetonart besitzt, wie manche Conferven, Algen, Moose und Tange, die Eigenschaft, sich mit einer Kruste schön krystallinischen kohlens. Calciums zu bekleiden. Die physiologische Betheiligung der Pflanze an diesem Vorgange dürfte zweifellos darin bestehen, dass sie dem im Wasser gelösten Dicarbonat ein Molekül Kohlensäure entzieht und dadurch das einfache Carbonat auf sich präcipitirt. (Ber. Chem. Ges. **6.** 182.)

C. F. Schulze, Die *Bestandtheile der Cubeben*. Vf. hat bei dieser Untersuchung besonders sein Augenmerk auf die von Bernatzick zuerst dargestellte *Cubebensäure* (C.-Bl. 1864. 191) gelenkt. Er stellte zuerst das Natronsalz derselben dar und schied aus diesem die freie Säure ab. Diese ist nicht sublimirbar; sie schmilzt bei 45° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Schwärzung; mit conc. Schwefelsäure übergossen färbt sie sich schön carmoisinroth, welche Färbung beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Auch wird die rothe schwefels. Lösung durch übermangans. Kali vollkommen entfärbt. Auf Zusatz von etwas Salpetersäure zur rothen schwefels. Lösung nimmt diese unter Gasentwickelung eine schmutzigbraune Farbe an. Die Analyse ergab die Formel $H\Theta,\Theta_{28}H_{15}\Theta_7$. — Aus den Rückständen von der Darstellung der Cubebensäure wurde auch das von Capitaine und Soubeiran entdeckte Cubebin dargestellt, dessen Eigenschaften mit den von den genannten Forschern gegebenen übereinstimmen. (Arch. Pharm. [3] **2.** 388.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Wibel, Der *Faserquarz* von Süd-Afrika, eine *Pseudomorphose nach Krokydolith*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 185.)

F. Wibel, *Pseudomorphosen von Gyps und Glas nach Stachelbeeren*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 182.)

G. Grattarola hat *Natrolith*, *Chabasith*, *Apatit* und *Chalcit* als für die Insel Elba neue Mineralien beschrieben. Der Autor hat diese Mineralien nur qualitativ analysirt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 142.)

F. Wibel u. **E. Zacharias**, *Analyse des Wassers der Bille* bei Hamburg. In 100 Lit. dieses sehr kalkreichen Wassers sind enthalten: 6,18 Grm. kohlens. Kalk, 9,71 schwefels. Kalk, 6,60 Chlornatrium; ausserdem 0,60 Grm. Unlösliches; der Glühverlust (organ. Sub. und gebundenes Wasser) beträgt 15,00 Grm., also der gesammte Trockenrückstand 35,09 Grm. Vgl. in Bezug hierauf die Mittheilung der Vff. auf S. 407. (Ber. Chem. Ges. **6**. 182.)

F. Wibel, Analyse einiger *Gewässer von der Insel Kephalonia*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 184.)

H. Hager, *Nachweis von Dextrin im Arabischen Gummi*. Gummi Arabicum in sogen. feingesiebter Waare scheint mit Dextrin stark untermischt in dem Handel vorzukommen. Die Dextrinkörner sind den Gummikörnern so ähnlich und gleich, dass ihre Unterscheidung in dem Gemisch selbst dem geübtesten Auge schwer fällt. Das in Rede stehende Gummi war von ziemlich weisser Farbe und gab mit Wasser eine kaum gefärbte Lösung, welche sich aber trotzdem, dass sie frisch bereitet war, gegen kalische Kupferlösung schon bei 80° C. stark reducirend wirkend erwies und sich durch dieses Verhalten verdächtig machte. Es lag hier die Beurtheilung, ob Dextrin und Gummi in einer Substanz vereinigt sei, oder ob beide Substanzen in kleinen Stückchen, welche die Grösse von einer halben Linse hatten, einfach durcheinander gemischt seien, vor. Eine nähere vergleichende Prüfung mit der Loupe liess das Letztere vermuthen und sich durch folgende Probe bestätigen. In eine Glasschale mit ebenem Boden und senkrechter Seitenwandung, wie Vf. eine solche zur Verdampfung von Petroläther- und Benzinlösungen benutzte, gab er 20 Stückchen des Arabischen Gummis, übergoss sie mit einer Mischung aus gleichen Volumen der officinellen Eisenchloridlösung (von 1,480—1,484 spec. Gew.) und destillirtem Wasser, so dass die Stückchen gerade davon bedeckt waren, benetzte sie schnell durch Umrühren und stellte bei Seite. Nach Verlauf einer halben bis ganzen Minute fand man die Stückchen des Gummi Arabicum fest an den Boden des Gefässes angekittet, die Dextrinstückchen nicht, wenn man die Flüssigkeitsschicht durch schnelle Neigung des Gefässes in Bewegung setzte. Ein Parallelversuch mit einer absichtlichen Mischung von Gummi- und Dextrinstückchen ergab dasselbe Resultat. Bei einem Beiseitestellen über eine Minute haftet wohl auch eines oder das andere Stückchen des Dextrins an seiner Unterlage an, und die Eisenchloridflüssigkeit muss auch in dem Masse verdünnt sein, dass einerseits die Gummistückchen darin untersinken, andererseits die Eisenflüssigkeit sich gegen Gummi und Dextrin in Bezug ihrer lösenden Wirkung schwierig erweist. (Pharm. C.-H. **14**. 201.)

Reichardt, Mikroskopische Prüfung des *Brunnenwassers*. (Arch. Pharm. [3] **2**. 481.)

Ueber die Bildung von Sauerstoff durch grüne, in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen,

von

Jos. Böhm.*

Die Versuche über die Zerlegung der Kohlensäure durch grüne Landpflanzen unter Einwirkung des Lichtes wurden bis in die neuere Zeit stets in kohlensäurehaltigem Wasser gemacht. Diese Methode, welche zur Demonstration der erwähnten Function grüner Landpflanzen sehr bequem ist, wurde jedoch für streng wissenschaftliche Untersuchungen insbesondere deshalb aufgegeben, weil dabei die Versuchsobjecte unter ganz abnormen Verhältnissen zu fungiren gezwungen sind. Es

---

* Eine vorläufige Notiz über diesen Gegenstand befindet sich bereits C.-Bl. 1873. 50.

muss in der That bei genauerer Erwägung sicher recht auffallend erscheinen, dass untergetauchte Landpflanzen sich unverzüglich den neuen Verhältnissen accommodiren und mit ganz auffallender Energie die vom Wasser absorbirte Kohlensäure aufnehmen und zerlegen, ganz so, wie dies genuine Wasserpflanzen thun.

Hinsichtlich der Respiration liegt wohl der Vergleich zwischen Land- u. Wasserpflanzen einerseits und Lungen- u. Kiemenathmern andererseits sehr nahe. Bei den letzteren stellt man sich den Vorgang der Athmung so vor, dass einerseits der im Wasser absorbirte Sauerstoff unmittelbar ins Blut und andererseits die im Blute der Kiemen gelöste Kohlensäure direct ins umgebende Wasser diffundire. Eine gleiche Vorstellung hat man wohl auch von der Respiration echter Wasserpflanzen. Es schien dem Vf. nun sehr zweifelhaft und jedenfalls einer eingehenden Untersuchung werth, ob bei grünen, in kohlensäurehaltiges Wasser getauchten Landpflanzen die Respiration in ähnlicher Weise wie bei den Kiemenathmern (und echten Wasserpflanzen) erfolge.

Bringt man ein grünes Blatt einer Landpflanze, welches man früher, um die adhärirende Luft zu entfernen, unter Wasser sorgfältig benetzt hat, in kohlensäurehaltiges Wasser, so bedeckt sich dasselbe alsbald auch im Dunkeln mit einer grossen Anzahl von Bläschen. Besitzt das Blatt nur auf einer Seite Spaltöffnungen, so zeigt sich die Erscheinung insbesondere nur auf dieser Seite. Die Zahl der Bläschen und deren Wachsthum ist um so bedeutender, je kohlensäurereicher das Wasser ist. Macht man den Versuch mit beblätterten Zweigspitzen von Pinus silvestris, so vernimmt man sogar ein auffallendes, durch das Entweichen der Gasbläschen bedingtes Knistern.

Aus kohlensäurehaltigem Wasser, in welches man Blätter grüner Landpflanzen oder Zweigspitzen von Nadelhölzern bringt, scheidet sich in verdunkelten Apparaten an der Sonne (d. i. bei hinreichender Temperatur) innerhalb 5—6 Stunden eine gar nicht unbedeutende Menge von Gas ab, welches zum grössten Theil aus Kohlensäure, Stickstoff und einer sehr geringen Menge von Sauerstoff besteht, wie aus folgender Tabelle, die nur die Resultate einer kleinen Anzahl der gemachten Versuche enthält, ersichtlich ist*.

Versuchszeit	Versuchsobjecte	Abgeschiedene Gasmenge in C.-C.	Rest dies. Gases nach Behandlung mit Kalilauge, auf 0° und 1 Mtr. Druck reducirt, in C.-C.	Sauerstoffgehalt dieses Gases in Procenten ***
4. Sept. 1867	*Platanus orien.* 3 Blätter	130	2,39	7,95
6. Aug. 1869	„	134	3,42	6,27
„ „ „	„	140	4,57	4,13
24. Juli 1870	„	129	5,82	5,81
6. Aug. 1869	*Juglans regia* 4 Blätter	147	3,51	4,62
„ „ „	„	138	4,03	5,37
24. Juli 1870	„	120	4,62	0,53 **
„ „ „	*Pinus silvestris* 12 Zweigspitzen	131	2,8	3,51

Der Umstand, dass grüne, in kohlensäurehaltiges Wasser eingetauchte Landpflanzen auch im Dunkeln nicht unbedeutende Gasmengen abscheiden, bestärkt den

* Diese Versuche wurden mit 750 C.-C. fassenden Röhren in beiläufig zur Hälfte mit Kohlens. gesättigtem Wasser gemacht. Vor den Versuchen wurden die oberen Hälften der mit Wasser gefüllten Röhren von 5 zu 5 C.-C. mit Luft kalibrirt. Die Verdunkelung der Apparate geschah mittels Hülsen, welche in dreifacher Lage aus schwarzem Tuche gefertigt waren. Die Temperatur innerhalb der Hülsen stieg bei keinem Versuche über 33° C.

** Bei diesem Versuche ragte ein Stück des Blattes in das abgeschiedene Gas. Wenn dies bei einem grösseren Theile der Versuchsobjecte der Fall ist, so findet man in dem abgeschiedenen Gase

Vf. in einem Bedenken gegen die bisherige Annahme, dass dieselben bei der Insolation unter den genannten Verhältnissen anders fungiren, als wenn sie in kohlensäurehaltiger Luft dem Sonnenlichte ausgesetzt werden.

In Gefässen mit kohlensäurehaltigem Wasser, welches aber noch weit entfernt ist, mit diesem Gase gesättigt zu sein, scheiden sich bekanntlich an den Wänden, besonders wenn diese rauh sind, selbst bei kaum erhöhter Temperatur u. fast unverändertem Barometerstande Gasblasen ab*. Dass diese Gasabscheidung bei den in kohlensäurehaltiges Wasser getauchten Pflanzen in Folge der Diffusion zwischen den in der Pflanze enthaltenen u. den vom Wasser absorbirten Gasen eine viel lebhaftere sein muss, ist natürlich. Ebenso natürlich ist es auch, dass bei Blättern, welche nur auf einer Seite Spaltöffnungen besitzen, sich nur diese Seite besonders mit Bläschen bedeckt. In Folge dieser Thatsachen und der daran geknüpften Reflectionen schien es nun sehr wahrscheinlich, dass die in kohlensäurehaltiges Wasser getauchten Landpflanzen sich zuerst mehr weniger vollständig mit einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre bekleiden und dann bezüglich der Sauerstoffausscheidung gerade so verhalten wie in ihrem natürlichen Medium. Diese Hypothese suchte der Vf. auf dreierlei Weise zu prüfen.

1. *Methode.* Dass die Gasabscheidung durch insolirte grüne Pflanzen in kohlensäurehaltigem Wasser lebhafter erfolgt als bei gleicher Temperatur im Dunkeln, ergiebt sich als nothwendige Consequenz der dargelegten Voraussetzung. Die in Folge einfacher Diffusion auch im Dunkeln besonders über den Spaltöffnungen entstandenen Bläschen bestehen aus Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff. Durch die Assimilationsthätigkeit der grünen Blätter wird nun der Inhalt des Bläschens immer sauerstoffreicher und so die Bedingung zu weiterer Diffusion mit den in dem Versuchswasser vorhandenen Gasen geschaffen. Die grössten Bläschen lösen sich ab und an derselben Stelle beginnt das Spiel wieder von Neuem. Es ist bekannt, dass grüne Landpflanzen in mit Kohlensäure gesättigtem oder doch kohlensäurereichem Wasser nur vorzüglich Kohlensäure, etwas Stickgas und nur sehr wenig Sauerstoff abscheiden. Bei einer grossen Anzahl diesbezüglicher Versuche mit Blättern von Juglans fand Vf. die unter Einfluss des directen Sonnenlichtes aus mit Kohlensäure gesättigtem Wasser während der ersten 15 Minuten ausgeschiedene Luft nicht reicher an Sauerstoff, als das unter sonst gleichen Umständen, aber erst nach längerer Zeit im Dunkeln ausgeschiedene Gas.

Boussingault (Central-Bl. 1865. 631) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Sauerstoffbildung durch grüne Blätter am Sonnenlichte in reiner Kohlensäure eine sehr unbedeutende sei. Boussingault giebt an, dass die Menge des von Kirschlorbeerblättern aus reiner Kohlensäure gebildeten Sauerstoffes sich zu dem, welcher aus mit indifferenten Gasen verdünnter Kohlensäure gebildet wird, durchschnittlich wie 1 zu 5 verhalte. Vf. hat in den Sommermonaten Juli, August und September von 1869 bis 1872 zusammen 36 Versuche mit Juglansblättern in reiner Kohlensäure am Lichte gemacht. Selbst nach 6stündiger ungetrübter Insolation betrug die Menge der zerlegten Kohlensäure nie mehr als 0,3 C.-C.; in den meisten Fällen aber und stets, wenn die Versuche im zerstreuten Lichte gemacht wurden, war die Menge des gebildeten Sauerstoffes kaum nachweisbar. Eine etwas grössere

---

oft keine Spur von Sauerstoff. — Um bei eintretender Gasabscheidung ein Aufsteigen der Blätter oder Zweige zu verhindern, wurden die zuerst eingeschobenen Objecte an einem feinen Messingdrahte befestigt.

*** Die Resultate derartiger Versuche (Abscheidung von sauerstoffhaltigen Gasen durch grüne, in kohlensaurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen) verleiteten den Vf. seiner Zeit zu der völlig irrigen Annahme, dass grüne Pflanzen auch mittels der Wärmestrahlen die Kohlensäure, wenn auch nur in sehr geringer Menge zu zersetzen im Stande seien.

* Bei Wässern, welche viel Carbonate der alkalischen Erden in Lösung enthalten, dürfte deren Ausscheidung hierbei eine wichtige Rolle spielen.

Fähigkeit, aus reiner Kohlensäure Sauerstoff abzuscheiden, scheinen die Blätter von Platanus zu besitzen. Bei sechs diesbezüglichen Versuchen am 7. September 1870 betrug die Menge des gebildeten Sauerstoffes 8,4, 3,1, 2,6, 1,4, 0,7, 0,0 (?) C.-C.

Das völlig gleiche Verhalten insolirter Landpflanzen in reiner Kohlensäure und in kohlensäuregesättigtem Wasser stimmt vollkommen mit der Voraussetzung, dass sich die Pflanzen in letzterem Falle vorerst mit einer Luftatmosphäre umgeben, überein. Es werden nämlich die hier auf den Versuchsblättern sich bildenden Bläschen besonders bei Beginn des Versuches zum grössten Theile aus Kohlensäure bestehen.

Das Wachsen der Bläschen auf den, in kohlensäurehaltiges Wasser getauchten Blättern, erfolgt unter sonst gleichen Verhältnissen bei verschleiertem Sonnenlichte viel langsamer, als bei ungetrübtem Himmel. Es ist dies in der langsameren Zerlegung der Kohlensäure und der dadurch verringerten Ursache zur Gasdiffusion begründet. Aber auch bei ungetrübtem Sonnenscheine geschieht die Zerlegung der in den Bläschen enthaltenen Kohlensäure natürlich nicht momentan. Diese Zerlegung müsste offenbar nur sehr unbedeutend werden, wenn die auf den Versuchsblättern sich ausscheidenden Gasbläschen nur möglichst kurze Zeit mit jenen in Berührung bleiben würden. Vf. machte zu diesem Zwecke nun folgende Versuche.

Auf dem Boden einer 45 Cmtr. weiten und 8 Cmtr. hohen, inwendig weiss lackirten und mit halb mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gefüllten Blechwanne wurden Blätter von Juglans und Platanus, die Unterseiten derselben nach aufwärts gekehrt, ausgebreitet und durch auf deren Ränder gelegte Marmorstückchen in dieser Lage befestigt. Die Versuche wurden stets mit je zwei Blättern derselben Art a u. b gemacht. Ueber jedes derselben wurde in einer Entfernung von etwa 4 Cmtr. ein mit dem Wasser der Wanne gefüllter Glassturz von 75 Mmtr. Lumen mittels eines eisernen Halters befestigt. Der Apparat wird an einer von der Sonne beschienenen Stelle aufgestellt. Während das Blatt a seinem Schicksale überlassen blieb, wurde die Oberfläche des Blattes b mittels einer durch mehrere Stunden ausgekochten Vogelfeder auf das Sorgfältigste gebürstet und so jede sichtbare Blasenbildung verhindert. Es wurden im Ganzen an sonnenklaren Tagen in den Jahren von 1869 bis 1871 acht Doppelversuche mit Blättern von Juglans regia und Platanus orientalis gemacht. In allen Fällen war die Menge des von den gebürsteten Blättern abgeschiedenen Gases bedeutend geringer als von den nicht gebürsteten. Da die Scheidung dieser so gewonnenen Gase von Wasser behufs eudiometrischer Untersuchung nur unter Wasser geschehen konnte, wobei die Zusammensetzung des Gases in Folge von Absorption und Diffusion nothwendiger Weise alterirt, besonders aber ein Theil der enthalten gewesenen Kohlensäure absorbirt worden wäre, so hat Vf. lieber die Kohlensäure gleich durch Kalilauge absorbirt. Es geschah dies also: Nachdem die Blätter entfernt und die Glascylinder auf den Boden der Wasserwanne gesenkt waren, wurden die Glascylinder auf einer geeigneten Porcellanschale in einen grossen, mit Wasser gefüllten Behälter übertragen und das Gas sodann in die früher vorgerichteten Röhren gefüllt, mit Kalilauge geschüttelt und der Rest des Gases im Eudiometer gemessen.

Die Resultate sämmtlicher in dieser Richtung gemachten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Versuchszeit	Versuchsobject	Abgeschiedene Gasmenge ohne Kohlensäure bei 0° und 1 Mtr. Druck		Sauerstoffgehalt dieses Gases in Procenten	
		a. nicht gebürstet	b. gebürstet	a. nicht gebürstet	b. gebürstet
25. Juli 1870	Platanus	20,87	2,13	75,16	32,71
26. Juli 1870	Juglans	16,77	3,70	76,99	39,56
30. Aug. 1871	Platanus	22,27	2,37	82,61	32,17
5. Sept. 1871	Juglans	20,45	3,17	84,91	33,83
22. Juli 1872	Platanus	22,27	1,79	85,37	28,94
25. Juli 1872	Juglans	19,21	3,62	78,73	41,27
31. Juli 1872	Platanus	37,25	3,25	92,46	36,24
1. Aug. 1872	Juglans	21,52	2,93	79,24	34,52

Aus dieser Tabelle ist, der obigen Voraussetzung entsprechend, ersichtlich:

1. Dass die von den sich selbst überlassenen Blättern abgeschiedenen Gasmengen durchgehends grösser sind als die von den gebürsteten.
2. Dass die Gase der ersten Gruppe viel reicher an Sauerstoff sind, als die der zweiten.

Immerhin enthalten aber auch die Gase der Gruppe *b.* noch ziemlich viel Sauerstoff. Seine Quelle ist zweifellos eine doppelte: er stammt sicher theilweise aus dem Versuchswasser, zum Theil aber auch aus zerlegter Kohlensäure. Um hierüber wenigstens annähernd ins Klare zu kommen, hat Vf. folgenden vier Versuche gemacht, deren Resultate zur besseren Uebersicht unten in einer kleinen Tabelle zusammengestellt sind.

1. Versuch. In einen 20 Cmtr. hohen, 2700 C.-C. fassenden, mit gewöhnlichem (filtrirtem Donau-) Wasser gefüllten Glascylinder wurden beiläufig 400 C.-C. Kohlensäure eingeleitet u. diese sammt dem, im Cylinder zurückgebliebenen Wasser mit Quecksilber abgesperrt. Durch Nachfüllen von Quecksilber wurde der Stand desselben während der Absorption der Kohlensäure in- u. ausserhalb des Cylinders stets, wenigstens ziemlich gleich hoch erhalten. Die Zimmertemperatur betrug zwischen 20° und 21° C. Nach 24 Stunden wurde das in dem Cylinder zurückgebliebene Gas in der oben beschriebenen Weise von Wasser getrennt, von Kohlensäure befreit und analysirt.

2. Versuch. Gleichzeitig mit dem früheren Versuche wurde ein 2170 C.-C. fassender Cylinder in gleicher Weise mit (durch Schütteln) kohlensäuregesättigtem Wasser gefüllt u. dann gegen 200 C.-C. Kohlensäure eingeleitet.

3. Versuch. Bei dem Versuche am 30. August 1871 der vorigen Tabelle wurde neben den zwei Cylindern über den Platanus-Blättern ein dritter ganz gleich grosser in gleicher Weise aufgestellt, auf den Boden der Blechwanne aber, statt eines Blattes ein in Salpetersäure blank gekochtes Platinblech von 30,25 Quadrat-Cmtr. Flächeninhalt gelegt.

4. Versuch. Bei dem Versuche am 25. Juli 1872 der vorigen Tabelle wurde ein ganz gleicher Versuch wie der eben sub 3 beschriebene Versuch gemacht, nur wurde auf den Grund der Blechwanne statt des Platinbleches eine durch zwei Stunden unmittelbar zuvor ausgekochte Federfahne gelegt.

Die eudiometrische Analyse der bei diesen Versuchen erhaltenen Gase ergab Folgendes:

	Gasmenge nach Entfernung der Kohlens., bei 0° und 1 Mtr. Druck in C.-C.	Sauerstoffgehalt in Procenten
1. Versuch 1. August 1870	8,82	17,44
2. Versuch 1. August 1870	2,56	28,56
3. Versuch 30. Aug. 1871	2,71	19,85
4. Versuch 25. Juli 1872	1,64	18,97

Diese Versuche zeigen, dass mindestens die Hälfte des Sauerstoffes, welcher in den von den gebürsteten Blättern abgeschiedenen Gasen gefunden wurde, aus dem Versuchswasser stammt.

Die Schlussfolgerung aus allen bisher angeführten Versuchsresultaten ergiebt sich von selbst. Sind diese auch kein ausreichender Beweis für die obige Hypothese, so widersprechen sie derselben nicht nur nicht, sondern machen deren Richtigkeit im Gegentheile mindestens sehr wahrscheinlich.

2. *Methode.* Wenn die ausgesprochene Ansicht über die Sauerstoffbildung durch grüne, in kohlensäurehältiges Wasser getauchte Landpflanzen am Sonnenlichte richtig ist, so muss die Gasabscheidung ganz unterbleiben, wenn der Absorptionscoëfficient des Wassers für die in Betracht kommenden Gase, insbesondere für Kohlensäure, erhöht wird. Es kann dies bekanntlich auf zweierlei Weise geschehen:

a. durch Erniedrigung der Temperatur,
b. durch Anwendung von Druck.

a. *Versuch bei niederer Temperatur.* Schon CLOEZ u. GRATIOLET haben beobachtet, dass die Zerlegung der Kohlensäure durch Wasserpflanzen nicht unter 15°, resp. 10° C. erfolge. Vf. hat seine diesbezüglichen Versuche in (natürlich unverhüllten) Apparaten gemacht. Um zu verhindern, dass die Temperatur des kohlensäurehaltigen Wassers in den während des Versuches insolirten Röhren nicht zu hoch steige, wurden die Apparate in Glascylinder von geeigneter Grösse gestellt und in das Wasser der letzteren Eisstücke eingesenkt. Wenn man dafür sorgt, dass stets ziemlich gleich viel Wasser und Eis in dem Kühlgefässe vorhanden ist, so bleibt bei gleichförmiger Insolation die Temperatur des Kühlwassers ziemlich constant. In 7 Liter fassenden Cylindern von 47 Cmtr. Höhe und 16 Cmtr. Weite erhielt sich dasselbe an heissen Augusttagen während der ganzen Versuchszeit zwischen 11 und 12° C.

Aus mehr als zur Hälfte mit Kohlensäure gesättigtem Wasser scheiden bei dieser Temperatur die Blätter von Juglans und Platanus nicht eine einzige Gasblase ab. Die Gasabscheidung beginnt erst, wenn die Temperatur des Wassers über 15 C. steigt, und ist da noch eine recht langsame.

Diese Thatsachen würden jedoch für jene Hypothese natürlich nichts beweisen, wenn die zu den Versuchen verwendeten Blätter überhaupt der Fähigkeit entbehren würden, unter 15° bei sonst gleichen, d. i. für die in Rede stehende Function günstigen Umständen die Kohlensäure zu zerlegen. Um sich hierüber zu unterrichten, hat der Vf. folgende Versuche gemacht.

Es wurden Blätter von Juglans in mit Quecksilber abgesperrte Gasgemische von Kohlensäure und Wasserstoff gebracht und die Apparate in einen insolirten Glascylinder gestellt, dessen Wasser mittels Eis an der Sonne bei einer Temperatur zwischen 12 und 15° C. erhalten wurde. Die Exposition dauerte von 9 bis 3 Uhr. Bei der eudiometrischen Analyse zeigten die Gase der zwei Versuchsreihen in je drei Apparaten folgende Zusammensetzung:

		Angewendete Gasmenge auf 0° und 1 Mtr. Druck reducirt, in C.-C.	Procentgehalt an Kohlens.	Procentgehalt an Sauerstoff
		1. Versuchsreihe.		
29. Juli 1870	a	16,73	13,46	12,57
	b	17,43	11,72	13,41
	c	14,24	8,35	17,03
		2. Versuchsreihe.		
21. Aug. 1871	a	21,35	15,43	12,28
	b	18,54	19,75	11,26
	c	17,39	16,53	10,57 *

Um zu erfahren, ob die Zerlegung der Kohlensäure durch Juglans-Blätter nicht auch bei einer niederen Temperatur erfolge, wurden als Kühlgefässe $2^1/_2$ Ltr. haltige Cylinder verwendet. In diesen erhielt sich die Temperatur während der Insolation zwischen 9 und 10° C. Es wurden im Ganzen zwei derartige Versuchsreihen mit je sechs Apparaten gemacht, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

---

*Diese Versuche wurden in Röhren von 20 Cmtr. Länge gemacht. Nachdem dieselben mit Wasser gefüllt waren, wurde in jede ein früher gewaschenes und dann zusammengerolltes Blatt eingeschoben und mittels eines Glasstabes in die Tiefe geführt. Dann wurde in einer Wanne das Wasser durch frisch entwickeltes Kohlensäure- und Wasserstoffgas vollständig verdrängt, die mit dem Daumen verschlossene Röhre in die Quecksilberwanne übertragen und nach 10—15 Minuten langem Stehen durch Neigen derselben einige Cubikcentimtr. Gas entleert. Unter jede Röhre wurde sodann ein passendes Glasnäpfchen geführt, sammt diesem aus der Quecksilberwanne gehoben und, damit nach der Einsenkung des ganzen Apparates in das Kühlgefäss das Aufsteigen der Röhre sicher verhindert werde, diese mittels Kork in das Näpfchen einklemmt. — Die quantitative Mischung der Gase wurde nach dem Augenmaasse gemacht. Die Menge der ursprünglich im Versuchsgase vorhanden gewesenen Kohlensäure ergiebt sich aus der Summe der Kohlens. und des Sauerstoffes der Analyse. Letztere wurde stets durch Verbrennung mit Wasserstoffgas bestimmt.

		Angewendete Gasmenge auf 0° und 1 Mtr. Druck reducirt, in C.-C.	Procentgehalt an Kohlens.	Procentgehalt an Sauerstoff
		1. Versuchsreihe.		
23. Aug. 1871	a	15,24	17,97	9,38
	b	19,53	19,74	8,85
	c	21,71	14,37	11,25
	d	18,53	38,52	4,71
	e	17,68	41,25	3,46
	f	19,36	44,28	2,79
		2. Versuchsreihe.		
21. Juli 1872	a	15,84	38,26	2,87
	b	17,66	19,42	13,68
	c	16,24	18,43	8,57
	d	20,73	21,55	7,38
	e	19,82	42,51	3,06
	f	16,05	47,42	4,21

Diese Versuche zeigen also, dass Juglans-Blätter noch bei einer Temperatur Kohlensäure zerlegen, welche ziemlich bedeutend niederer als die ist, bei welcher sie aus kohlensäurehaltigem Wasser Gas abzuscheiden anfangen*.

Bemerkenswerth u. lehrreich ist folgende Erscheinung, welche (allerdings nicht bei Landpflanzen) bereits von Cloez und Gratiolet bei Potamogeton u. von Sachs bei Vallisneria beobachtet wurde. Wenn man nämlich die zu den Versuchen unter Eiswasser zusammengestellten, mit kohlensäurehaltigem Wasser u. Juglans-Blättern gefüllten Apparate Anfangs an der Luft insolirt und erst, nachdem sich die Blätter über und über mit Gasbläschen bedeckt haben, in das Eiswasser einsenkt, so erfolgt noch bei 12° C. eine, wenn auch schwache Gasabscheidung. Die Ursache hierfür ist leicht einzusehen. Sowie aus freistehendem kohlensäurehaltigen Wasser von der bezeichneten Temperatur die Kohlensäure in die Luft diffundirt, so diffundirt sie natürlich auch in die auf den Blättern bereits gebildeten Bläschen, um dort, wenn auch langsamer als bei höherer Temperatur, zerlegt zu werden.

Aus dieser Thatsache, welche auch andererseits hiermit ihre Erklärung findet, in Verbindung mit den anderen bisher referirten Versuchsresultaten, ergiebt sich die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung.

Es war von Interesse, auf Grundlage eigener Versuche kennen zu lernen, wie sich echte Wasserpflanzen bezüglich der Sauerstoffbildung sowohl aus gasförmiger, als von Wasser absorbirter Kohlensäure verhalten. Vf. ist hierüber noch zu keinem definitiven Abschlusse gekommen. Vorläufig theilt er nur mit, dass von Potamogeton aus zur Hälfte mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bei 9° C. nur sehr wenig, bei Myriophyllum verticillatum schon bei 12° C. gar kein Gas mehr abgeschieden wurde. — In an der Luft insolirten Gasgemischen aus beiläufig $^1/_3$ Volum Kohlensäure und $^2/_3$ Volum Wasserstoff war die Sauerstoffbildung durch Potamogeton u. Myriophyllum eine sehr ausgiebige. Die Resultate der Versuche in einer Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff bei einer Temperatur von 9° C. sind folgende

* Sachs (Physiol. p. 55) hat gewiss Recht, wenn er meint, dass bei vielen im Winter, Herbste und Frühjahre vegetirenden Moosen und Flechten die Temperatur, bei welcher die Kohlensäure noch zerlegt wird, viel unter 10° C. liege. — Trotz wiederholter Versuche gelang es dem Vf. nicht, das Kühlwasser in hinreichend grossen Cylindern dauernd unter 9° C. zu erhalten. Nach Boussingault begann die Zersetzung bei 0,5°—3,5° C.

Versuchszeit	Versuchsobject	Angewendete Gasmenge auf 0° und 1 Mtr. Druck reducirt in C.-C.	Procentgehalt an	
			Kohlens.	Sauerstoff
31. Aug. 1871	*Potamogeton perfoliatus*	a 14,89	20,32	4,92
		b 16,27	15,63	6,21
	Myriophyllum verticillatum	a 14,59	33,59	0,46
		b 15,94	25,76	2,13

b. Versuche bei erhöhtem Drucke. Vf. geht nun zur Besprechung derjenigen Versuche über, bei welchen die in kohlensaures Wasser eingetauchten oder von kohlensäurehaltiger Luft umgebenen grünen Pflanzentheile unter einen bestimmten Druck gesetzt wurden.

Aus einer grossen Anzahl von Versuchen stellte sich heraus, dass insolirte Juglans- u. Platanus-Blätter aus beiläufig zur Hälfte mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bei einem Drucke von 15 Zoll Quecksilber in der Regel gar kein Gas mehr abzuscheiden vermögen. In jedem Falle unterbleibt aber die Gasentbindung vollständig, wenn man die bei der Zusammenstellung der Apparate sorgfältig von adhärirenden Luftbläschen befreiten Blätter gleich unter einen Druck von 20 Zoll bringt. Es hat sich aber gezeigt, dass die Gasabscheidung durch in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Blätter von Juglans und Platanus noch bei einer Temperatur von 12° C. erfolgt, wenn man die Apparate nicht gleich in das gekühlte Wasser bringt, sondern sie zuerst an der Luft insolirt. Ganz ähnlich verhält es sich bei Druckversuchen. Wurden die Blätter in den Apparaten nicht gleich beim Beginne des Versuches unter Druck gesetzt, so bedeckten sich dieselben Anfangs in normaler Weise mit Bläschen und das Quecksilber fuhr in den Manometerröhren der Apparate meist noch zu steigen fort, nachdem es die Höhe von 15 Zoll bereits überschritten hatte. Bei diesen Versuchen unterblieb die weitere Gasabscheidung nur selten, so lange das Quecksilber unter 20 Zoll stand; einigemale stieg es sogar auf 33 Zoll. Die Gründe hierfür sind dieselben, wie die oben S. 414 angegebenen.

Die eben angeführten Versuche können als Belege für die Richtigkeit der gedachten Hypothese erst dann in Anspruch genommen werden, nachdem durch weitere Versuche in bejahendem Sinne die Frage entschieden wurde: ob insolirte grüne Landpflanzen bei höherem Drucke überhaupt noch im Stande sind, Kohlensäure zu zerlegen. Zur Lösung dieser Aufgabe benutzte der Vf. einen Apparat, in welchem er das Versuchsobject mit einem Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff einschloss. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Versuche wurden unter einem Ueberdrucke von mehr als einer Atmosphäre, alle mit je einem mittelgrossen Blatte von Juglans, gemacht. Die Insolation dauerte immer zwischen 5 und 6 Stunden. Einer übermässigen Erwärmung wurde durch Einsenken der Apparate in hinreichend hohe mit Wasser gefüllte Glascylinder vorgebeugt; es wurde vorgesorgt, dass die Temperatur in dem Kühlwasser nie über 32° C. stieg.

Versuchszeit	Höhe der drückenden Quecksilbersäule in Mtr.	Angewendete Gasmenge. in C.-C.	Das Gas enthielt nach dem Versuche in Procenten		Der gebildete Sauerstoff betrug, auf die angewendete Gasmenge bezogen, in C.-C.
			Kohlens.	Sauerstoff*	
1. Sept. 1870	1,16	192	17,26	11,02	21,15
"	1,19	181	37,94	1,80	3,26
"	1,42	185	34,08	0,33	0,61
7. Sept. 1870	1,43	157	38,93	5,20	8,16
"	1,18	172	49,98	0,38	0,65
"	1,45	169	51,30	0,0	0,00
26. Juli 1872	1,42	165	8,27	20,07	33,12
"	1,43	161	13,45	14,04	22,60
"	1,21	154	25,27	6,21	9,56

Das wichtigste Ergebniss der Versuche ist dies, dass bei einem Ueberdrucke von mehr als $1^1/_2$ Atmosphären durch grüne Landpflanzen noch gasförmige Kohlensäure zerlegt wird. Während aber bei gewöhnlichem Drucke in einem Gemische von $^1/_2$ Volum Kohlensäure und $^1/_2$ Volum Wasserstoff noch ziemlich viel Sauerstoff gebildet wird, ist in einer solchen Gasmischung bei erhöhtem Drucke die Menge des gebildeten Sauerstoffes nur eine sehr unbedeutende. Es ist dies in Folge der Compression der Versuchsgase in dem Umstande begründet, dass ja auch bei gewöhnlichem Drucke reine Kohlensäure unter sonst günstigen Umständen von Juglans-Blättern nur in sehr geringen Quantitäten zerlegt wird.

Es bestätigen demnach auch die bei erhöhtem Drucke gemachten Versuche die Hypothese, dass in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen nur dann Sauerstoff bilden können, wenn sie sich früher mit einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre bekleiden konnten, auf das vollständigste.**

* Der nicht als Kohlensäure und Sauerstoff bestimmte Gasantheil besteht aus Wasserstoff und jenen Spuren von Stickgas, welche während des Versuches aus dem Blatte diffundirten. — Die Summe des gefundenen Kohlensäure- und Sauerstoffgases entspricht, wenigstens sehr annähernd, dem Procentgehalte von Kohlensäure in der angewendeten Gasmenge.

** Auch mit Sumpf- und Wasserpflanzen hat Vf. eine Reihe von Versuchen, wie die eben beschriebenen, gemacht; die dabei bisher gewonnenen Resultate sind folgende:

Nasturtium officinale, *Ranunculus aquatilis*, *Hottonia palustris*, *Potamogeton coloratus* u. *perfoliatus* und *Myriophyllum verticillatum* zeigten in kohlensäurehaltigem Wasser ein ganz ähnliches Verhalten wie die Juglans-Blätter.

Die grösste Hubhöhe betrug in den mit diesen Pflanzen beschickten, ursprünglich ohne Druck insolirten Apparaten höchstens 25 Zoll Quecksilber. Bei einem Anfangsdrucke von 20 Zoll erfolgte keine, oder doch nur sehr unbedeutende Gasabscheidung.

Wesentlich verschieden von den angeführten Sumpf- u. Wasserpflanzen verhielten sich jedoch *Fontinalis antipyretica*, *Lemna minor* u. Blätter oder Blattabschnitte von *Nymphaea alba*. Von diesen in kohlensäurehaltiges Wasser eingesenkten und dem Sonnenlichte exponirten Pflanzen wurde das Quecksilber in einzelnen Fällen bis zu einer Höhe von 55 Zoll gehoben und selbst bei einem ursprünglichen Drucke von 50 Zoll Quecksilber erfolgte bei *Fontinalis* und *Nymphaea* eine, wenn auch nur geringe Gasabscheidung.

Aus diesen und den früher angeführten Versuchen mit echten Wasserpflanzen gewinnt es den Anschein, als ob sich dieselben bei der Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Sauerstoff nicht alle gleich verhalten würden. Die einen (*Potamogeton*, *Myriophyllum*) scheinen sich hierbei so wie untergetauchte Landpflanzen zu verhalten, während andere (*Fontinalis*) vielleicht in analoger Weise wie Kiemenathmer respiriren. Die Druckversuche mit echten Wasserpflanzen scheinen auch deshalb von Interesse zu sein, weil sie vielleicht einen berechtigten Schluss auf die Wassertiefe, in welcher dieselben möglicherweise noch fortkommen können, zu gestatten scheinen.

Für den Umstand, dass bei gleichzeitig und auch unter sonst ganz gleichen Verhältnissen angestellten Versuchen sowohl mit Land- als Wasserpflanzen das Quecksilber in verschiedenen Apparaten sehr verschieden hoch stieg, weiss Vf. keine Erklärung anzugeben. (Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 27. **Chemisches Central-Blatt.** 2. Juli 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Aug. Vogel, Ueber den Einfluss *absoluten Alkohols auf einige chemische Reactionen.* Die Eigenschaft des Alkohols als Lösungsmittel für verschiedene Körper ist selbstverständlich im hohen Grade von dessen Concentration beeinflusst. In absolutem Alkohol ist eine Reihe von Substanzen vollkommen löslich, welche von schwächerem Alkohol wenig oder gar nicht gelöst werden; im entgegengesetzten Falle nähert sich die Lösungsfähigkeit eines sehr verdünnten Alkohols für eine andere Art von Körpern dem Löslichkeitsverhältnisse, welches dieselben für reines Wasser besitzen. Nicht minder wissen wir, dass die Entzündbarkeit des Alkohols an eine sehr bestimmte Grenze seines Procentgehaltes gebunden ist. Ein gewisser Grad von Säuregehalt eines absoluten Alkohols, des Schwefeläthers und anderer Aetherarten ist bekanntlich durch trockenes Lackmuspapier nicht zu entdecken. Das Reagenspapier bleibt in diesem Falle auch bei nicht unbedeutendem Säuregehalte ganz unverändert, während Lackmustinctur unter diesen Verhältnissen sogleich stark geröthet wird, — ein Umstand, der in früherer Zeit mitunter zu manchen Irrthümern Veranlassung gegeben. Vorzugsweise sind es aber zwei Reactionen, welche von der Concentration einer Weingeistsorte wesentlich abhängig sind, nämlich die Jodamylonreaction und die Selbstentzündung des auf Alkohol gebrachten Kaliums. Ueber diese beiden Reactionen, welche von der Natur des Alkohols so auffallend modificirt erscheinen, sind in des Vf's Laboratorium jüngst einige Versuche angestellt worden, deren Resultate hier mitgetheilt werden.

Taucht man ein Stärkekleisterpapier in eine Auflösung von Jod in absolutem Alkohol, so tritt die bekannte charakteristische Jodamylonreaction nicht ein. Das Papier, welches je nach der Concentration der Jodtinctur eine gelbe oder braune Farbe angenommen, färbt sich erst nach längerer Zeit an der feuchten Luft liegend blau; beim Benetzen mit Wasser tritt die blaue Färbung sogleich ein. Wie leicht einzusehen, liegt das Hinderniss, welches dem Auftreten der blauen Farbe des Stärkekleisterpapiers in diesem Falle entgegensteht, in der Stärke des Alkohols, welcher zur Darstellung der Jodtinctur verwendet worden ist. Versetzt man eine Jodtinctur, in welcher das Stärkekleisterpapier nicht sofort blau gefärbt wird, also z. B. eine Jodtinctur mittels absoluten Alkohols hergestellt, mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers, so tritt die blaue Färbung des hineingetauchten Stärkekleisterpapiers sogleich ein. Es bietet somit diese Reaction oder vielmehr das Nichteintreten der bekannten Jodamylonreaction ein einfaches Mittel dar, um die Stärke des Alkohols, d. h. sein spec. Gewicht, seinen Procentgehalt zu beurtheilen. Durch eine Versuchsreihe ist dargethan worden, dass eine Jodtinctur, dargestellt mit einem Alkohol von 0,880 spec. Gewichte oder 66,83 Gewichtsprocentgehalt die Grenze bildet, welche die blaue Färbung der hineingetauchten Stärkekleisterpapiere nicht mehr zulässt. Diese Jodtinctur bedarf nur einer ganz geringfügigen Verdünnung mit Wasser, um nun augenblicklich die blaue Färbung des eingetauchten Stärkekleisterpapieres zu veranlassen.

Es kann natürlich nicht davon die Rede sein, das angegebene Verhalten zu benutzen,

um die Qualität eines Alkohols in der Praxis zu bestimmen, obgleich dies, wenn uns nicht weniger umständliche Methoden zu Gebote ständen, sehr leicht möglich erschiene. Es wäre nur nöthig aus einem graduirten Gefässe zu dem in Untersuchung stehenden Alkohol so lange Wasser hinzuzusetzen, bis die Reaction eintritt. Umgekehrt hätte man einem zu wasserhaltigen Weingeiste gemessene Mengen absoluten Alkohols zuzufügen bis zum Verschwinden der Jodamylonreaction. Aus dem Verbrauche des Wasserzusatzes oder beziehungsweise des Zusatzes an absolutem Alkohol ist es dann ganz leicht durch einfache Rechnung die Qualität des Alkohols kennen zu lernen. Vor der Untersuchung eines Alkohols mittels des Aräometers, die an Bequemlichkeit allerdings nichts zu wünschen übrig lässt, hätte dieses Verfahren nur den Vorzug, dass eine sehr geringe Menge des zu prüfenden Alkohols für den Versuch ausreichend ist. Indess vermag diese Reaction insofern als Vorversuch wenigstens einige Anwendung zu finden bei stark zuckerhaltigen Weingeistsorten, wie z. B. Liqueuren, welche eine Bestimmung des Alkoholgehaltes durch das spec. Gewicht nicht zulassen, u. in den Fällen, wo nur durch die umständliche Vornahme der Destillation die quantitative Ermittelung des Alkohols möglich wird.

Als *Vorlesungsversuch* eignet sich die angegebene Reaction, um den Einfluss der Feuchtigkeit auf chemische Action überhaupt anschaulich zu machen. Jod und Amylon, beide auf dem in beschriebener Weise dargestellten Papiere neben einander gelagert, wirken erst beim Benetzen auf einander ein, oder, was vielleicht noch einleuchtender erscheint, beim Beschreiben des trockenen Jodamylonpapieres mittels einer in Wasser getauchten Feder treten die Charaktere mit tief blauer Farbe hervor. Die Darstellung des Jodstärkereactionspapieres geschieht ganz einfach dadurch, dass man trocknes Stärkekleisterpapier durch eine Jodtinctur von einem Alkoholprocentgehalte hindurch zieht, wodurch sich dasselbe nicht blau, sondern je nach dem Jodgehalte gelb oder braun färbt, und hierauf die Papierstreifen über Schwefelsäure trocknet. Vor Feuchtigkeit und Licht geschützt halten sich diese Papiere Monate lang ohne irgend Veränderung zu erfahren. Da wie bekannt die meisten im Handel vorkommenden Papiersorten mit Stärkekleister behandelt sind, so kann man fast jedes Papier zur Darstellung dieses Reagenspapieres verwenden, ohne es vorher mit Stärkekleisterlösung zu behandeln. Eine sehr passende Stärkekleisterlösung erhält man übrigens nach einer Angabe Griesmair's (C.-Bl. 1871. 740), indem man 3,5 Grm. Weizenstärke mit 50 C.-C. kalten destillirten Wassers anrührt u. diese homogene Flüssigkeit in 300 C.-C. siedenden Wassers eingiesst; nach einigen Minuten wird filtrirt. Griesmair's Versuche sind in des Vf's Laboratorium von verschiedenen Seiten wiederholt u. vollkommen bestätigt gefunden worden. Der auf die angegebene Weise erhaltene dünne Stärkekleister wurde durch doppelt genommenes schwedisches Filtrirpapier filtrirt. Das Durchlaufen geschah zwar langsam, aber man erhielt eine vollkommen klare, wasserhelle Flüssigkeit; ob dieselbe in der That als eine wirkliche Lösung von Stärkemehl zu betrachten sei oder ob auch durch das doppelte Filtrirpapier Stärkemehl mechanisch durchgegangen, muss vorläufig unentschieden bleiben. Die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in dieser Flüssigkeit ergab durchschnittlich 1 Thl. Stärkemehl auf 2500 Thle. Wasser. Die zweite Reaction, welche der Vf. hier in ihrer Modification auf Alkohol von verschiedener Stärke erwähnt, ist die Entzündbarkeit des Kalium. Wie bekannt zersetzt Kalium das Wasser unter heftiger Erhitzung, wodurch Entzündung des sich entwickelnden Wasserstoffgases und mittelbar des Kaliums selbst entsteht. Auf absoluten Alkohol gebracht findet zwar auch eine Oxydation des Kaliums zu Kaliumoxyd unter Rotationsbewegung des Kaliums statt, allein eine Entzündung des Kaliums tritt nicht ein. Die Grenze, bei welcher die Feuererscheinung aufhört spontan einzutreten, ist eine ziemlich scharfe. Mehrere Versuche haben gezeigt, dass ein Stück Kalium auf Alkohol von 0,823 spec. Gewichte gebracht sich nicht entzündet, während die Entzündung auf Alkohol von 0,830 spec. Gewichte sofort stattfindet, natürlich vorausgesetzt bei gewöhnlicher Temperatur, da begreiflich bei erhöhter Temperatur diese Verhältnisse sich ganz anders gestalten. W. B. Woodbury hat jüngst in England ein Privilegium für eine eigenthümliche Art von Hygrometer und Barometer gewonnen. Dasselbe beruht auf der bekannten Eigenschaft des Kobaltchlorüres im wasserfreien Zustande mit tiefdunkelblauer Farbe, im feuchten Zustande dagegen mit röthlicher Färbung zu erscheinen. Papierstreifen werden nach seinem Vorschlage in concentrirter Lösung eines Kobaltsalzes, dem ein wenig Kochsalz und arabisches Gummi zugesetzt worden, getränkt. So bereitetes Papier ist blau in trockener Atmosphäre, zeigt aber verschiedene Tinten von Blau zu Rosenroth in mehr oder weniger feuchter Luft. Es hat die letztere Farbe in sehr nasser Atmosphäre. Der Gedanke lag nahe, dass die so zubereiteten Reagenspapiere wohl auch dazu dienen könnten, um einen Wasserzusatz zu verschiedenen ätherischen und alkoholischen Flüssigkeiten nachzuweisen, dann eine Verunreinigung des Glycerins etc. mit Wasser zu entdecken. Vf. hat die angegebenen Versuche wiederholt u. die Empfindlichkeit der Kobaltchlorürpapiere für die Feuchtigkeit der Atmosphäre durch deren allmälige Farbenveränderung vollkommen bestätigt gefunden. Es wäre wohl möglich, auf Grundlage einer unveränderlichen Scala, die Farbenveränderung des Kobaltchlorürpapieres zu einer Methode der quantitativen Feuchtigkeitsbestimmung in der Atmosphäre

auszubilden. Selbstverständlich müsste hierbei die Herstellung der Reagenspapiere nach einer vollkommen geeigneten und unwandelbaren Vorschrift als Bedingung vorausgesetzt werden. Indess der allmälige Uebergang der Farbentöne von Tiefdunkelblau in Hellrosenroth bei der Einwirkung von Feuchtigkeit macht die Reaction für die Untersuchung wasserhaltiger Alkohole etc. weniger geeignet, da die Grenze der Verdünnung, wobei eine augenfällige und wirklich entscheidende Farbenveränderung eintritt, eine viel ausgedehntere ist und ebendeshalb diese Farbenveränderung bei Weitem nicht so bestimmt erscheint, als dies mit dem Jodamylonpapiere der Fall ist. Hierzu kommt noch, dass der Uebergang von einer dunkleren Färbung in eine hellere, wie solche das Kobaltchlorürreagenspapier darbietet, stets minder ins Auge fällt, als umgekehrt der Uebergang der helleren Färbung des Jodamylonreagenspapieres in die dunklere. (N. Rep. Pharm. **22.** 349.)

3. Anorganische Chemie.

R. Reichardt, *Kupfergehalt von Wasser* bei Anwendung kupferner Röhrenleitung. Vf. erwähnt zwei Fälle, in welchen er in Wasser, welches durch eine kupferne Röhrenleitung gegangen war, nachweisbare Mengen von Kupfer aufgefunden. Kupferne Röhren sind daher für Trinkwasserleitung zu verwerfen. (Arch. Pharm. [3] **2.** 513.)

F. Flavitzky, Einwirkung von *Aluminium auf wasserfreies Chlorzink.* Beim Erhitzen Beider wurden nach der Gleichung $3 ZnCl_2 + 2 Al = 2 AlCl_3 + 3 Zn$ ein Zinkregulus erhalten. Auf wasserfreies Chlormagnesium dagegen wirkt Aluminium nicht ein. (Ber. Chem. Ges. **6.** 195.)

E. Reichardt und **Kaiser,** Zusammensetzung einer *antiken Bronze.* Dieselbe war in der Gegend von Danzig gefunden worden und wurden Bruchstücke von Ringen, jedenfalls Schmuckgegenständen, der Untersuchung unterworfen. Die kleinen Stückchen waren äusserlich mit der gewöhnlich beobachteten grünlichen Oxydschicht, Patine, überzogen. Spec. Gew. der Bronze = 7,12. Die Bestandtheile, in Procenten ausgedrückt, waren folgende: 5,591 Zinn, Spuren Silber, 0,363 Eisen, 0,041 Blei, 1,388 Zink, 92,638 Kupfer. Hiernach giebt Vf. eine Zusammenstellung verschiedener anderen antiken Bronzen. (Arch. Pharm. [3] **2.** 516.)

G. Brigel, Ueber das *Blei,* dessen Unreinigkeiten u. deren Einfluss auf die technische Verwendung des Metalls. (Ber. Chem. Ges. **6.** 191.)

4. Organische Chemie.

A. Buttlerow und **B. Gorjainow,** Verhalten von *Aethylen zu concentrirter Schwefelsäure.* Aethylen wird bei 160—170° von conc. Schwefelsäure vollständig absorbirt. Die Vff. nehmen an, dass auch in dem bekannten Experimente von Berthelot die Absorption zum Theil von durch Reibung hervorgerufener Wärme bedingt sei. (Ber. Chem. Ges. **6.** 196.)

P. Kurbatow, Einwirkung von *Jodäthyl auf schwefligsaures Silber.* Hierbei entsteht nicht Schwefligsäureäther, sondern der Aether der Aethylsulphonsäure, $S(C_2H_5)O(C_2H_5O)$. (Ber. Chem. Ges. **6.** 197.)

Anna Wolkow, Einwirkung von *Schwefelsäure auf Isocrotyläther.* Schliesst man 1-procentige Schwefelsäure mit Isocrotyläther (Buttlerow) in zugeschmolzenen Röhren ein u. erhitzt auf 150—160°, so findet sich in dem Reactionsproducte eine grössere Menge Aceton als der Isocrotylgruppe entspricht. (Ber. Chem. Ges. **6.** 196.)

Hemilian, Ueber die *Sulphobuttersäure.* Dieselbe entsteht durch Einwirkung von SO_3HCl auf Buttersäure bei 145°. Sie stellt einen unkrystallinischen hygroskopischen Syrup dar. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Calciumsalzes in Weingeist unlöslich und können gut krystallisirt erhalten werden. Das Bariumsalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. Das Silbersalz wird aus Wasser in Nadeln erhalten. Das Calciumsalz krystallisirt aus weingeistiger Lösung beim Versetzen mit Aether. (Ber. Chem. Ges. **6.** 196.)

W. Staedel, Ueber die *Zersetzung der Ketone* beim Erhitzen. Die Mittheilung von Graebe (C.-Bl. 1873. 215) veranlasst den Vf. eine vorläufige Mittheilung über Untersuchungen zu geben, die sich noch im ersten Anfangsstadium befinden. Er hat Benzophenon mit dem 10fachen Gewichte Zinkstaub in einer Verbrennungröhre schwach erhitzt und ein Destillat erhalten. aus dem sich feine, lange, farblose Nadeln oder dicke Säulen, anscheinend dem rhombischen Systeme angehörend, abschieden. Schmelzpunkt 199—200°. Das von diesen Krystallen abgeschiedene Oel destillirte bei 255—260°. Vf. vermuthet in den Krystallen *Tetraphenyläthylen* oder *Tetraphenyläthan* u. in dem Oele *Diphenylmethan.*

Diese Resultate brachten den Vf. auf den Gedanken, das Verhalten des Benzophenons beim Erhitzen für sich zu studiren, worüber er noch keine Resultate mittheilt. (Ber. Chem. Ges. **6.** 189.)

P. Latschinoff, Ueber das *Diphenyl* (Forts. von C.-Bl. 1871. 548). Das Diphenyl wurde nach Fittig bereitet, wobei theilweise Chlorbenzol statt Brombenzol benutzt wurde. Kupfer ist auf beide Körper ohne Einwirkung. Die Ausbeute steht weit hinter der theore-

tischen zurück. Die Mono- und Disulphodiphenylsäure trennt Vf. gegenwärtig durch die Kupfersalze, nicht, wie angeführt, durch die Kaliumsalze. Das beschriebene Kaliumsalz der Monosulphosäure enthielt, wie sich später erwiesen hat, eine Beimengung von Disulphosalz, welches durch Krystallisation nicht zu trennen ist. Reines monosulphodiphenylsaures Kalium, $C_{12}H_9KSO_3 + 2H_2O$, aus dem Kupfersalze erhalten, krystallisirt aus Weingeist (40 p. c.) in flachen Nadeln oder langen Tafeln, ist in Wasser ziemlich, in schwachem Weingeiste leicht löslich. Das Kupfersalz, $(C_{12}H_9SO_3)_2Cu + 6H_2O$, ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich, leichter in 40 procent. Weingeiste, krystallisirt in Rhomben oder Prismen. In absolutem Alkohol sind alle Monosulphodiphenylsalze schwer löslich. Monosulphodiphenylsaures Kalium mit Aetzkali zusammengeschmolzen, liefert den Alkohol $C_{12}H_9(OH)$ (Oxydiphenyl) als mikroskopische verfilzte Nadeln, welche in Weingeist (40 p. C.), Aether und Aetzkali leicht löslich sind; in siedenden Lösungen kohlensaurer Alkalien löst sich das Oxydiphenyl unverändert ohne Kohlensäureentwickelung. Eisenchlorid bringt keine Färbung hervor; in ammoniakalischer Lösung wird es von salpetersaurem Silber bei Siedehitze nicht angegriffen; Bleizucker ergiebt einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Es schmilzt bei 164—165°, siedet unzersetzt bei 305—308°, sublimirt, geht mit Wasserdämpfen unzersetzt über. Das *Benzoyloxydiphenyl*, $C_{12}H_9O(C_7H_5O)$, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Oxydiphenyl erhalten, bildet in Weingeist und Aether schwer lösliche, in siedendem toluolhaltigen Benzol leicht lösliche längliche Tafeln mit einspringenden Winkeln. Schmelzp. 152°. — Wird Oxydiphenyl mit Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, so erhält man ein Gemenge von *Mono-* und *Disulphooxydiphenylsäure*, welche als Kaliumsalze zu trennen sind. Die Monosäure, sowie ihre Salze gehen bei weiterem Erwärmen mit Schwefelsäure in Di-Verbindungen über; erstere Salze sind schwerer löslich als die entsprechenden Di-Salze; Eisenchlorid giebt mit Monosalzen keine Färbung, mit Di-Salzen aber eine charakteristische Indigofärbung. Disulphooxydiphenylsaures Kalium liefert beim Schmelzen mit Aetzkali erst Monosalz, darauf *Diphenol*, nach den Gleichungen:

$$C_{12}H_8(KSO_3)_2 + KHO = C_{12}H_8(KSO_3)HO + K_2SO_3$$
$$C_{12}H_8(KSO_3)_2 + 2KHO = C_{12}H_8(HO)_2 + 2K_2SO_3.$$

Monosulphooxydiphenylsaures Kalium, destillirt, liefert Oxydiphenyl und disulphooxydiphenylsaures Kalium; die Angabe von früher, nach welcher bei derselben Reaction Diphenol erhalten wurde, ist somit zu berichtigen; das damals angewandte Monosalz enthielt, wie sich später erwiesen hat, eine Beimengung von Diphenol. Das monosulphodiphenylsaure Kalium, $C_{12}H_8(KSO_3)OH + H_2O$, ist leicht löslich in schwacher Kalilösung, obgleich dabei kein basisches Salz erhalten wird, in siedendem Wasser, schwer löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur; am besten löst es sich in siedendem Weingeiste (40 p. c.). Die Ba-, Ca-, Cu- und Pb-Salze geben leicht basische Salze und krystallisiren bald in Nadeln, bald in Blättchen, sind schwer löslich in Wasser und Alkohol, verhältnissmässig besser in Weingeist (40 p. c.). Das neutrale Ba-Salz enthält $1 H_2O$, das Ca-Salz $3 H_2O$. Charakteristisch ist das Doppelsalz $[C_{12}H_8SO_3(OH)]_4K_2Cu + 6H_2O$, welches in grünen Blättchen krystallisirt. — *Disulphooxydiphenylsaures Kalium*, $C_{12}H_7(KSO_3)_2OH + 1\frac{1}{2} H_2O$, auf oben erwähnte Art erhalten, stellt zu Warzen vereinigte Nadeln dar, welche in Wasser leicht löslich sind, durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden; mit Ba-, Ca-, Ag-, Cu-Salzen giebt die Lösung keine Niederschläge; Bleisalze bringen einen geringen Niederschlag, wahrscheinlich von basischem, in Essigsäure löslichem Salze hervor. In Gegenwart von Ammoniak fallen nach Zusatz von Ba-, Ca- oder Pb-Salzen zur Lösung des Kalisalzes basische Salze nieder. Das Salz ist identisch mit dem bei Destillation von monosulphooxydiphenylsaurem Kalium erhaltenen. — Wird Oxydiphenyl (3 Thle.) mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) gelinde erwärmt, so schmilzt es, wobei sich zwei Producte bilden, Mono- und Dinitrooxydiphenyl. Mit Wasserdämpfen geht blos das erstere über, was zur Trennung benutzt wird. *Mononitrooxydiphenyl*, $C_{12}H_8(NO_2)OH$, (Schmelzpunkt 67°) krystallisirt in citronengelben Prismen oder Blättchen mit einspringenden Winkeln, sublimirt von 110° an, ist leicht löslich in Aether, Weingeist, löslich in kohlensauren Alkalien ohne Kohlensäureentwickelung zu unbeständigen rothen Verbindungen, welche beim Trocknen, theilweise beim Lösen in Wasser Mononitrooxydiphenyl regeneriren; der Kaliumverbindung wird ersteres selbst bei Gegenwart von Pottasche durch Aether entzogen. — *Binitrooxydiphenyl*, $C_{12}H_7(NO_2)_2OH$, (Schmelzp. 154°) krystallisirt in goldgelben Blättchen oder verlängerten Tafeln, welche in Aether, Alkohol und Benzol schwer löslich sind und mit Pottaschelösung erwärmt ein schwer lösliches Kaliumsalz, $C_{12}H_7(NO_2)_2OK + 2H_2O$, liefern; letzteres krystallisirt in ringförmig gewundenen Blättchen. (Ber. Chem. Ges. 6. 193.)

W. Weith, Beziehungen zwischen *aromatischen Senfölen und Cyanüren*. Um nach der Gleichung $R.NC + S = R.NCS$ die Bildung eines Senföles durch directe Addition von Schwefel zu einem Cyanüre zu bewirken, versuchte Vf. zunächst das Verhalten des Cyanphenyls. Er verwendete aber nicht dieses selbst zur Reaction, sondern liess den Schwefel auf Cyanphenyl im Entstehungszustande, d. h. auf eine Mischung von Anilin, Chloroform und alkoholisches Kalihydrat (Hofmann) einwirken. Bei der Gegenwart von Anilin konnte

natürlich nicht Phenylsenföl als solches erwartet werden, es war vielmehr anzunehmen, dass sich beide Körper sofort zu Sulphocarbanilid vereinigen würden. Diese Voraussetzung bestätigte sich vollkommen. Bei weiteren Versuchen liess man dann auf eine Mischung von Anilin und frisch gebildetem Cyanphenyl überschüssigen Schwefel und wenig Kalihydrat in alkoholischer Lösung einwirken und erhielt ebenfalls Sulphocarbanilid. Ausserdem erhielt man eine noch nicht näher untersuchte feste Base, die in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation aus Ligroin etc. mit dem Triphenylguanidin übereinstimmte. — Da bei diesen Versuchen der Schwefel in leicht annectirbarer Form (als Kaliumpolysulphuret) vorhanden war, so suchte Vf. zu entscheiden, ob auch gewöhnlicher Schwefel zu dieser Reaction fähig sei. Es wurde deshalb eine Mischung von Cyanphenyl u. Anilin mit säurefreien Schwefelblumen bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Auch in diesem Falle wurde Sulphocarbanilid erhalten. Die Entstehung desselben geschieht nach den Gleichungen:

$$C_6H_5.NC + S = C_6H_5.N.CS$$

Cyanphenyl. Phenylsenföl.

$$C_6H_5.NCS + C_6H_5.NH_2 = SC<\begin{matrix}NH(C_6H_5)\\NH(C_6H_5)\end{matrix}$$

Phenylsenföl. Anilin. Sulphocarbanilid.

Auch ohne Anilin fand Einwirkung von Schwefel auf Cyanphenyl Statt. Es konnte Phenylsenföl deutlich durch den Geruch wahrgenommen werden.

Als man an Stelle des Cyanphenyls Cyantolyl anwandte, wurde in ganz analoger Weise *Sulphocarbtoluid* erhalten, welches die charakteristische Krystallform besass, 12,68 Schwefel bei der Analyse ergab, aber einen etwas zu niedrigen Schmelzpunkt (164°) zeigte. Nachdem man jedoch das Product mit conc. Salzsäure auf 150° in *Tolylsenföl* und Toluidin zerlegt und ersteres durch Zusammenbringen mit Toluidin in alkoholischer Lösung wieder in Sulphocarbtoluid umgewandelt hatte, zeigte sich der richtige Schmelzp. 173°.

Benzonitril zeigte durchaus keine Einwirkung auf Schwefel. Die *Entschwefelung des Phenylensenföles* gelingt unter Anwendung des von Merz und Weith (Ztschr. Chem. [N. F.] **4**. 609) angegebenen Verfahrens mit überschüssigem Kupferpulver, wobei der charakteristische Geruch des Cyanphenyls auftritt. Die Entschwefelung ist fast vollständig, doch zeigt das abdestillirte Product nicht mehr den Geruch des Cyanphenyls, sondern den der bitteren Mandeln (Benzonitril). In der That war während der Entschwefelung das Cyanphenyl in das isomere Benzonitril übergegangen, was durch einen Vergleich dieses Präparates mit nach der Methode von Merz gewonnenem Benzonitril festgestellt werden konnte. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entwickelten sich Ströme von Ammoniak und aus der Lauge konnte Benzoësäure in üblicher Weise abgeschieden werden. Die so erhaltene Säure sublimirte unter Verbreitung des charakteristischen Geruches in breiten Nadeln, welche alle Eigenschaften und Reactionen der Benzoësäure zeigten. Der Schmelzpunkt der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Säure lag bei 120°. Das bei 130° getrocknete Bariumsalz enthielt 35,88 p. c. Ba (Bariumbenzoat verlangt 36,14 p. c.). Die Ausbeute an Benzonitril aus Phenylsenföl war eine sehr befriedigende. Das Nitril entsteht bei dieser Reaction offenbar durch eine Umlagerung des zunächst sich bildenden Cyanphenyls. Es wurden nun directe Versuche zur *Ueberführung von Cyanphenyl in Benzonitril* ausgeführt. Zwar hat Gautier diese Umwandlung bereits für die Cyanüre der Fettreihe wahrscheinlich gemacht (Ann. Chem. Pharm. **146**. 128), doch blieb noch zu constatiren, dass auch das Cyanphenyl sich wirklich bei höherer Temperatur in Benzonitril verwandelt. Man erhitzte jenes 2—3 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 200—220° und erhielt in der That Benzonitril. Beim Destilliren der Reactionsmasse mit Wasserdampf nämlich ging ein fast farbloses Oel über, das aus einem Gemische von Anilin u. Benzonitril bestand. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde ersteres entfernt und bei nochmaliger Destillation das Benzonitril in reinem Zustande erhalten. Siedep. 191°. Die durch Verseifen daraus erhaltene Säure schmolz bei 119°, war überhaupt nach Eigenschaften und Reactionen identisch mit Benzoësäure. Auch beim Erhitzen von noch anilinhaltigem Cyanphenyl in offenem Gefässe unter Rückfluss fand die Umwandlung des Cyanphenyls in Benzonitril Statt. Nach diesen Versuchen findet die Einwirkung des Kupfers auf Phenylsenföl ihren Ausdruck in den Gleichungen:

$$C_6H_5.NCS + 2Cu = Cu_2S + C_6H_5.NC$$

Phenylsenföl. Cyanphenyl.

$$C_6H_5.NC = C_6H_5.CN$$

Cyanphenyl. Benzonitril.

Durch vorläufige Versuche hat Vf. festgestellt, dass auch andere Senföle beim Erhitzen mit Kupfer Schwefel verlieren; inwieweit die Entschwefelung der Senföle und die Umwandlung der Cyanüre in Nitrile sich zur Synthese der letzteren eignet, wird Vf. durch spätere Versuche zu entscheiden suchen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 210.)

N. Menschultkin, Ueber die *Parabansäure*. Vorläufige Mittheilung. Vf. hat gefunden, dass Parabansäure Salze zu liefern im Stande ist, obwohl unter etwas ungewöhnlichen Bedingungen. So wird das Kaliumsalz, $C_3HKN_2O_3$, als fein krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn eine Lösung von Parabansäure in absolutem Alkohol mit Kaliumäthylat versetzt wird. Mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, liefert das Salz rhombische Prismen von oxalsaurem Kalium. Dasselbe lässt sich vom Natrium- und Ammoniumsalze sagen. Letzteres dissociirt in trocknem Zustande im Luftbade erhitzt vollständig Ammoniak und Parabansäure; im zugeschmolzenen Rohre in einer Ammoniakatmosphäre wird es bei 100° fast vollständig in das isomere Oxaluramid umgewandelt. Diese Thatsachen lassen den Vf. die Ansicht, nach welcher die Parabansäure ein substituirter Harnstoff ist, für unrichtig erklären, eher liese sich in derselben ein Analogon der Cyansäure erblicken. (Ber. Chem. Ges. **6**. 196.)

Ivanow-Gajevsky, *Oxydation von Curcumin*. Durch Behandlung von Curcumin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht *Terephtalsäure*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 196.)

Herm. Müller, Ueber den *Graswurzelzucker* und über das *Triticin*, ein neues Kohlenhydrat im Rhizom von Triticum repens L. Diese Untersuchungen sind eine Fortsetzung und Ergänzung der früher von dem Vf. und Ludwig (C.-Bl. 1872. 520) gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit. Zunächst ergab sich, dass der Zucker in Radix graminis kein anderer als *Fruchtzucker* ist (wonach die obige Mittheilung zu berichtigen ist). Ferner erwies sich das als Queckengummi bezeichnete aus der Graswurzel auszuscheidende Gummi als ein eigenthümliches Kohlenhydrat, dem Vf. den Namen Triticin ertheilt. Die zweckmässigste Darstellungsmethode ist folgende: Man zieht die getrocknete und zerschnittene Queckenwurzel mit Weingeist von 25—30 p. c. in der Wärme aus, lässt im Deplacirungsapparate ablaufen und wäscht mit Wasser wiederholt nach. Diesen schwach weingeistigen Auszug versetzt man mit Bleiessig, bis derselbe keinen bedeutenden Niederschlag mehr giebt, filtrirt ab, leitet Schwefelwasserstoff ein, dampft das Filtrat im Wasserbade zum dünnen Syrup ein. Den Rückstand vermischt man mit dem mehrfachen Volumen starken Weingeistes, wäscht das Gummi nochmals mit Weingeist, löst in Wasser und versetzt mit Bleiessig und etwas frisch gefälltem Bleicarbonate, welches bewirkt, dass sich der Niederschlag besser abscheidet. Nach dem Abfiltriren leitet man wieder H_2S ein, filtrirt, dampft ein u. behandelt mit Weingeist. Nach dem Wiederlösen in Wasser wiederholt man die Fällung mit Bleiessig und Bleicarbonat, Behandlung mit H_2S etc. Giebt das zurückbleibende Gummi jetzt nach zweimaligem Auswaschen mit Weingeist noch eine Fällung mit Bleiessig, so wiederholt man dieselbe Manipulation nochmals; giebt es keine Trübung mehr, so löst man wieder in wenig Wasser, fällt nochmals durch Weingeist und wäscht noch mehrmals mit Weingeist, zuletzt in der Wärme, aus. Sodann löst man in 8—10 Thln. Wasser und behandelt die Lösung mit frisch ausgeglühter und ausgewaschener Thierkohle in der Wärme, bis sie nur noch gelblich gefärbt erscheint, dampft sie wieder etwas ein u. bringt sie nun in einen Dialysator. In demselben lässt man sie 5—6 Tage, indem man das Wasser im äusseren Gefässe täglich erneuert u. die Lösung, wenn sie zu verdünnt geworden, etwas eindampft. Endlich wäscht man das Gummi noch einige Male mit Weingeist aus und trocknet es in dünnen Schichten auf flachen Porcellanschalen bei 80—100° ein. Zuletzt zerreibt man es zu feinem Pulver u. befreit es bei 100—110° von dem letzten Reste anhängender Feuchtigkeit. Es stellt so das möglichst reine Triticin dar. Aus 1000 Grm. trockener Queckenwurzel erhält man auf diese Weise 15—20 Grm. Triticin, während die Wurzel 6—8 p. c. davon enthält. Die fehlenden $^2/_3$ bis $^3/_4$ gehen theils durch die voluminösen Bleiniederschläge, theils bei dem Eindampfen der essigs. Lösungen, wobei sich etwas Zucker bildet, theils beim Auswaschen mit Weingeist, theils bei der Dialyse, etc. verloren. Die Darstellung des reinen Triticins nimmt bei Anwendung von etwa 1000 Grm. Queckenwurzel 12—14 Tage Zeit in Anspruch. (Arch. Pharm. [3] **2**. 500.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Herm. Werner, Verhalten einiger *organischer Säuren zur Vegetation der Schimmelpilze*. (Arch. Pharm. [3] **2**. 522.)

Ullersperger, Zur Geschichte des *Eucalyptus globulus*. (N. Rep. Pharm. **22**. 346.)

Binz, Ueber die Wirkungen des *Eucalyptols*. (N. Rep. Pharm. **22**. 342.)

F. Falck, Toxikologische Studien über das *Hydrocotarnin*. (N. Rep. Pharm. **22**. 321.)

A. Koster, Ueber Untersuchung der *Aqua Amygdalarum amararum*. (Arch. Pharm. [3] **2**. 510.)

E. Ziegler, Ueber das Verhalten des *Camphercymols im thierischen Organismus*. Durch die Untersuchungen von Schultzen u. Naunyn ist es festgestellt, dass nach Einführung von Xylol Toluylsäure im Harne auftritt. Das Xylol ist als ein Benzol zu betrachten, in welchem 2 Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, die Toluylsäure als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom durch Methyl, ein anderes durch die Gruppe

$COOH$ ersetzt ist: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$, der Organismus oxydirt somit nur eine Methylgruppe, während die andere unangegriffen bleibt. Vf. stellte sich die Aufgabe, das Verhalten solcher Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, in denen die beiden Wasserstoffatome des Benzols durch Alkoholradicale von verschiedenem Kohlenstoffgehalte ersetzt sind. Er wählte dazu das käufliche Camphercymol, ein Benzol, in dem ein H durch CH_3 (Methyl), ein anderes durch C_3H_7 (Propyl) ersetzt ist: „Methylpropylbenzol". Die ersten Versuche scheiterten daran, dass das käufliche Camphercymol aus einem Gemenge bestand. Vf. stellte dann aus demselben reines Methylpropylbenzol dar und gab dieses Hunden und Menschen in Quantitäten von 2—3 Grm. täglich ein. Bei den meisten Personen stellten sich Schlaflosigkeit und leichte Kopfschmerzen ein, Wirkungen, die Vf. auf die entstandene Säure bezieht. Dieselbe erwies sich als identisch mit Cuminsäure; sie leitet sich von Camphercymol ab durch Oxydation der Gruppe CH_3 zu $COOH$. Der Organismus hat somit nicht, wie a priori wahrscheinlicher war, die Propylgruppe angegriffen, sondern die Methylgruppe. Ausserhalb des Organismus ist die Oxydation in dieser Richtung noch nicht gelungen. (Virchow's Arch. 1873. 1. Heft; N. Rep. Pharm. **22**. 372.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Rammelsberg, Ueber den *Graphit*. Die Beimengungen im natürlichen Graphit sind sehr veränderlich; doch zeigen die reineren Arten öfter einen Glühverlust, der im Vergleiche zu den erdigen Stoffen sehr bedeutend ist. So hatte Vf. z. B. gefunden:

	Glühverlust.	Erdige Stoffe.
Ticouderoga (N.-Y.)	3,85 p. c.	
Ceylon (II.)	2,56	1,28 p. c.
Borrowdale	3,8—5,08	7,0
Oberer Jenisei (Alibert)	2,53	4,5
Tunkuska (Sidorow)	1,77—2,38	6,53

Den drei letztgenannten ist allerdings kohlens. Kalk beigemengt, den beiden ersten jedoch nicht. Nach dem Schmelzen mit Aetznatron, Digeriren mit Säure, Auswaschen u. Trocknen, ergab sich ein Verbrennungsrückstand von: Ticouderoga 0,24 p. c.; Oberer Jenisei 0,60; Arendal 0,64 p. c. und ähnlich bei anderen. Vf. vergleicht sodann die Brennbarkeit des Graphits mit der des Diamantes und der amorphen Kohle, macht darauf aufmerksam, dass gewisse Graphite auf schmelzendem Salpeter verbrennen, andere gar nicht angegriffen werden, indem er zugleich Bestimmungen des Volumgewichtes von gereinigtem Graphit mittheilt.

Mit Salpeter verbrennend:	Vol.-Gew.	Nicht verbrennend:	Vol.-Gew.
Ceylon (I)	2,257	Ticouderoga	2,17
Borrowdale	2,286	Ceylon (II)	2,246
Oberer Jenisei	2,275	Hohofengraphit	2,30
Upernivik (Grönland)	2,298		
Arendal	2,321		

Vf. weist auf das Unpassende einer Unterscheidung von krystallisirtem und graphirtem Graphit hin, behält sich weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand vor und bemerkt nur, dass die drei letzten Arten schwerer als Diamant verbrennen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 187.)

7. Analytische Chemie.

F. L. Sonnenschein, Ueber ein neues *Reagens auf Blut und Anwendung desselben in der forensischen Chemie*. Durch frühere Beobachtungen hat sich der Vf. davon überzeugt, dass Molybdänsäure ebenso wie Wolframsäure unter gewissen Umständen mit allen sog. Proteïnkörpern Niederschläge geben, welche in sauren Flüssigkeiten unlöslich sind*. Zur Hervorrufung dieser Reactionen ist es erforderlich, dass die erwähnten Metallsäuren in einer löslichen Verbindung, d. h. an ein Alkali gebunden, sich befinden, u. dann ist darauf zu achten, dass eine andere freie Säure zugesetzt werde, welche an und für sich weder mit dem metallsauren Salze, noch mit dem Proteïnkörper einen Niederschlag hervorbringt. Gewöhnlich wurde zu den hier zu erwähnenden Versuchen das *wolframsaure Natron* angewendet. Eine gesättigte Lösung dieses Salzes ist mit einer organischen Säure, z. B. mit Essigsäure, oder auch mitr dreibasischer Phosphorsäure stark anzusäuern u. bildet so das

---

*Vor 10 Jahren ist ein von Sonnenschein angegebenes Verfahren, durch Wolframsäure Proteïnsubstanzen zu technischen Zwecken zu fällen, in England und Deutschland patentirt worden.

zum Gebrauche fertige Reagens. Dasselbe giebt mit Albumin, Caseïn, Blutserum u. Leim, auch selbst in höchst verdünnten Lösungen, voluminöse Niederschläge. Diese Niederschläge nehmen bei dem Erwärmen ausserordentlich an Volumen ab und bilden dann eine weiche fadenziehende, klebrige Masse, die nach dem Erkalten zu einem festen, zerreiblichen Körper erstarrt, und dann einen glas-glänzenden, muschligen Bruch zeigt. In schwach angesäuertem Wasser ist diese Verbindung unlöslich, jedoch, namentlich beim Erwärmen, löslich in allen alkalischen Flüssigkeiten. Hieraus folgt, dass die Lösung von erwähnter Zusammensetzung ein sehr gutes Reagens für alle zu den Proteïnsubstanzen gehörende Körper ist, welches an Empfindlichkeit dem sog. Millons-Reagens (salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd) nicht nur gleich kommt, sondern dasselbe noch übertrifft. Gegen defibrinirtes Blut verhält sich, was Empfindlichkeit der Reaction betrifft, das erwähnte Säuregemisch ähnlich, aber auch noch so charakteristisch, dass es als Reagens zum Erkennen von Blut empfohlen zu werden verdient. Eine verdünnte und filtrirte Blutlösung giebt nämlich mit dem beschriebenen Reagens einen voluminösen, röthlich-braunen, oder chocoladenfarbigen Niederschlag, welcher sich durch Kochen zu Klümpchen von geringem Volumen zusammenballt. Unter dem Mikroskope zeigt sich derselbe im frischen Zustande als aus kleinen Bläschen bestehend, welche durch Trocknen verschiedenartig zusammenschrumpfen. In Ammoniak sowie in anderen stark alkalischen Flüssigkeiten löst sich der Niederschlag, wie erwähnt, im nicht stark getrockneten Zustande leicht auf u. bildet eine rothe, dichroisirende Lösung von intensiverer Färbung, als eine demselben entsprechende Menge reinen Blutes mit Ammoniak geben würde. Durch Zusatz einer Säure wird der in dem Alkali gelöste Niederschlag wieder gefällt. Bei 100° C. getrocknet bildet er eine schmutzig braune, pulverige Masse, welche 49,7 p. c. organische Substanzen enthält. In dieser Masse sind alle Elemente des Blutes vertreten. Durch Schmelzen mit Natrium wird der Stickstoff durch Bildung von Cyannatrium dargethan. Wird nach dem vollständigen Einäschern der meistens aus Wolframsäure bestehende Rückstand mit kohlensaurem Natron unter geringem Salpeterzusatze geschmolzen, so erhält man beim Auslaugen der Schmelze wolframsaures Natron, während das Eisenoxyd des Blutes ungelöst zurückbleibt.

Hieraus geht hervor, dass durch das neue Reagens das Blutroth in seiner Totalität gefällt wird, u. sich nicht Eiweiss daraus abspaltet (Die Blutkrystalle von Preyer Jena, 1871. S. 107), wie es bei der Einwirkung anderer Reagentien, z. B. dem Millon'schen, der Falle zu sein scheint. *Molybdänsäure* verhält sich der ihr so verwandten Wolframsäure auch hierin analog. Dieselbe übt nämlich auf die Eiweisskörper und das Blutroth eine sehr übereinstimmende Wirkung aus. Der Niederschlag ist jedoch etwas lebhafter roth, und ebenso ist die Auflösung in Ammoniak etwas lebhafter gefärbt. Das Verhalten vor dem Spektroskop hat der Vf. noch nicht erschöpfend studirt, jedoch gedenkt er die darüber gemachten Beobachtungen später mitzutheilen.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass das angegebene Verfahren für forensische Untersuchungen von Wichtigkeit werden kann. Wenn es sich in Criminal-Untersuchungen z. B. um die Feststellung von Blutflecken auf Zeug etc. handelt, so kann man die befleckte Stelle ausschneiden, mit Wasser auslaugen und die filtrirte Lösung mit dem Reagens fällen und weiter untersuchen. Hierbei gereicht der Umstand zum Vortheil, dass man eine sehr verdünnte Blutlösung zum Fällen verwenden kann. Filtrirt man nun den Niederschlag ab u. behandelt denselben nach dem Auswaschen mit wenigem Ammoniak, so erhält man noch eine deutlich gefärbte Lösung, auch wenn der ursprüngliche Blutauszug so wenig gefärbt war, dass derselbe durch's Spektroskop nicht mehr erkannt werden konnte. Man kann auf diese Weise die Färbung gleichsam concentriren. Bei Anwendung von Phosphorsäure zum Ansäuern ist es erforderlich, den Niederschlag vor der Behandlung mit Ammoniak vollständig auszuwaschen, weil sonst weisse Niederschläge von phosphorwolframsaurem Ammoniak entstehen, welche die Deutlichkeit der Reaction beeinträchtigen. In einigen Fällen kann man den Fleck mit Ammoniak ausziehen und die Lösung zur Fällung benutzen, oder auch den zu untersuchenden Lappen selbst mit dem Reagens digeriren, dann auswaschen und schliesslich mit Ammoniak behandeln. Uebersteigt die zum Trocknen des Niederschlages angewandte Wärme nicht 105° C., so bleibt er sehr leicht in Ammoniak löslich. Man kann auf diese Weise Blutniederschläge beliebig conserviren, welche dann zu gelegener Zeit in Ammoniak gelöst zunächst durch die charakteristische grün-roth dichroisirende Färbung erkannt werden können. Wird nun wieder durch eine Säure gefällt, so hat man Material zu den übrigen Blutreactionen, welche einerseits auf den Nachweis von Stickstoff durch die Cyanbildung beim Schmelzen mit Natrium, andererseits, nach dem Einäschern, auf den Nachweis von Eisen in einer ursprünglich keine Eisenreaction mit den gewöhnlichen Reagentien gebenden Lösung basirt sind. (Vrtljhrschr. f. gerichtl. Med. [N. F.] 17. H. 2.)

E. Reichardt, Untersuchung von *mit Anilin gefärbter Wurst.* Die Färbung der Fleischwaaren mit Anilin hat leider in einer solchen Weise zugenommen, wie es nur in einer der Verbreitung derartiger Geheimmittel so geneigten Zeit geschehen kann, jedoch ist die Nachweisung eben so leicht zu führen. Bei der dem Vf. zur Beobachtung gekommenen

anilingefärbten Wurst konnte man mit dem Auge, noch besser mit Vergrösserungsglase, einzelne besonders stark gefärbte und verdächtig aussehende Stellen u. Punkte sehen, was sich nach der Mischung der Wurst aus Fett und Fleisch auch leicht erklären lässt. Uebergiesst man solche zerkleinerte Wurst mit 90 p. c. Alkohol so färbt sich dieser nach kurzer Zeit mehr und mehr roth; ungefärbte Wurst giebt gar keinen Farbstoff an Alkohol ab. Ebenso färbt sich sehr bald Aether. Fügt man dem gefärbten Alkohol etwas Säure zu, so verschwindet die Farbe; Blutfarbstoff würde unter diesen Umständen erst sichtbar werden. Ebenso verändert Natron oder Kali das Roth in Gelb, fast zur Farblosigkeit. Letzteres Verhalten giebt sogar Anhalt zur eventuellen quantitativen Bestimmung. Eine Lösung von 0,05 Grm. Fuchsin in 1000 C.-C. Alkohol gebrauchte für 5 C.-C. von $^1/_{10}$ Normalnatron 13 C.-C. Hierauf wurden 30 Grm. Wurst in klein geschnittenen Stückchen mit Alkohol ausgezogen und, um die Masse etwas zu concentriren, das Filtrat zur Trockne gebracht verdunstet. Dem Rückstande wurde das Anilinroth durch Aether entzogen u. nach dem Verdunsten dieses wieder mit wenig Alkohol aufgenommen. Zur Entfärbung wurden dann 8 C.-C. Normalnatron verbraucht, was beiläufig 0,00015 Grm. Fuchsin entsprechen würde oder pro Kilogr. Wurst = 0,005 Grm. (Arch. Pharm. [3] **2.** 514.)

Ueber die Bildung von Sauerstoff durch grüne, in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen,

von

Jos. Böhm.

(Schluss).

3. *Methode.* Zur Erprobung der durch die mitgetheilten Untersuchungen übrigens hinreichend bewiesenen Behauptung, dass Landpflanzen in kohlensäurehaltigem Wasser nur dann Sauerstoff ausscheiden, wenn sie sich vorher mit einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre bekleiden konnten, ist noch eine Methode denkbar, welche sich auf folgendes Raisonnement gründet:

Die in kohlensäurehaltiges Wasser eingesenkten Landpflanzen bekleiden sich insbesondere in Folge der Diffusion zwischen der in ihnen enthaltenen und der im umgebenden Wasser gelösten Luft mit Gasbläschen. Würden nun die Blätter vor dem Versuche mit Wasser injicirt, so könnten sich auf denselben während der Insolation in kohlensäurehaltigem Wasser vorzüglich nur insofern Luftbläschen absetzen, als dies auch auf jedem anderen festen Körper geschieht. Injicirte Blätter von Landpflanzen dürfen daher bei der Richtigkeit unserer Hypothese in kohlensäurehaltigem Wasser an der Sonne nur wenig Gas abscheiden. Zu diesen Versuchen verwendete man Blätter von Juglans, Platanus und Beta vulgaris.

Mittels der Luftpumpe erfolgt die Injection der Blätter nur sehr langsam und unvollständig. Am besten und schnellsten kommt man in folgender Weise zum Ziele. Eine mindestens $1^1/_2$ Mtr. lange, 25—30 Mmtr. weite, ziemlich dünnwandige Glasröhre wird an einer Seite zugeschmolzen u. mittels eines Hebers mit kochendem Wasser vollgefüllt. Nach dem Auskühlen werden die gewaschenen Blätter mittels eines hinreichend langen Glasstabes bis auf den Grund der Röhre eingeschoben und aus dieser mittels eines Hebers das Wasser in einer Höhe von beiläufig 49 Cmtr. ablaufen gelassen. Das bisher offene Röhrenende wird sodann in eine feine Spitze ausgezogen u. um die Röhre, so gegen 25 Cmtr. unter dem Wasserniveau, ein feuchtes Tuch gewickelt (was indess bei gehöriger Röhrenlänge nicht absolut nothwendig ist). Mit Hülfe eines Bunsen'schen Gasbrenners wird nun unter geeigneter Vorsicht durch Kochen des Wassers über dem feuchten Belege die Röhre vollständig luftleer gemacht. Vorläufige Versuche hatten gezeigt, dass dies nach 10 Minuten langem, lebhaften Wallen des Wassers sicher geschehen ist. Während des Kochens wird dann mittels eines Gaslöthrohres die ausgezogene Röhrenspitze zugeschmolzen. Nach dem Abkühlen entweicht alsbald Luft aus den Blättern. Eine vollständige Injection derselben ist nur durch wiederholtes senkrechtes Schütteln der Röhre möglich und gelingt bei derartigen Blättern selbst da nicht immer vollständig. Bei diesem Schütteln geschah es wiederholt, dass der untere Theil der Röhre in der Hand blieb, während der obere in die Luft flog. Die Injection der Blätter wurde Abends vorgenommen und dieselben über Nacht in den ausgekochten Röhren belassen.

Ganz in Uebereinstimmung mit den gemachten Voraussetzungen wurde durch die in der beschriebenen Weise injicirten Blätter in kohlensäurehaltigem Wasser an der Sonne nur sehr wenig Gas abgeschieden. Die Ursache hierfür konnte in den genannten Voraussetzungen liegen, konnte aber auch möglicherweise dadurch bedingt

sein, dass die injicirten Versuchsblätter bereits todt waren. Es ist bekanntlich in den meisten Fällen geradezu unmöglich, aus morphologischen Charakteren einen Schluss zu ziehen, ob bestimmte Zellen noch leben oder bereits abgestorben seien. Für grüne Pflanzentheile hat man in der Function der Zerlegung der Kohlensäure bei Einwirkuug von Licht und Wärme ein, wenn auch etwas umständliches, aber dafür sicheres Kriterium. Bei den im verflossenen Sommer gemachten Versuchen wurden von den drei injicirten Blättern jeder Art je zwei in kohlensäurehaltigem Wasser und eines in einem Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff insolirt.

Versuche in kohlensäurehaltigem Wasser.

Versuchszeit	Versuchsobject	Abgeschiedene Gasmenge nach Absorption d. Kohlensäure in C.-C. bei 0° und 1 Mtr. Druck	Darin enthaltener Sauerstoff in Procenten
12. Juli 1871	Platanus	2,93	23,47
12. „ 1871	Juglans	2,40	18,75
9. „ 1872	Juglans	3,05	25,26
9. „ 1872	Beta	1,91	19,21
16. „ 1872	Beta	2,14	21,74

Versuche in einer Mischung von Kohlensäure u. Wasserstoff.

Versuchszeit	Versuchsobject	Angewendete Gasmenge in C.-C. bei 0° u. 1 Mtr. Druck	Darin waren enthalten in Procenten	
			Kohlens.	Sauerstoff
12. Juli 1871	Platanus	25,50	19,03	9,82
12. „ 1871	Juglans	23,26	11,43	16,98
9. „ 1872	Juglans	22,48	13,29	15,10
9. „ 1872	Beta	26,38	10,32	17,94
16. „ 1872	Beta	24,57	9,31	16,76

Das durch injicirte Blätter aus kohlensäurehaltigem Wasser abgeschiedene Gas ist also weder quantitativ noch qualitativ auffallend von dem verschieden, welches unter ähnlichen Verhältnissen mittels Platinblech etc. gewonnen wurde, während von den in gleicher Weise behandelten Blättern in kohlensäurehaltiger Luft ziemlich viel Sauerstoff gebildet wurde. Es bestätigen demnach auch die Ergebnisse dieser, der Zahl nach allerdings viel zu geringen Versuche vollständig die gemachte Voraussetzung.

Wenngleich es befriedigen muss, durch directe Versuche bestätiget zu sehen, was schon a priori sehr wahrscheinlich schien: dass insolirte grüne Landpflanzen in kohlensäurehaltigem Wasser nicht anders fungiren als in kohlensäurehaltiger Atmosphäre, so drängt sich uns andererseits gleichwohl die Frage auf, warum die vom Wasser absorbirte Kohlensäure nicht unmittelbar von den eingetauchten, grünen Blättern aufgenommen und der von und in diesen gebildete Sauerstoff nicht ebenso direct ins Wasser abgeschieden werde?

Eine befriedigende Antwort auf diese Frage ist jedenfalls erst dann möglich, wenn die Vorgänge bei der Kohlensäurezerlegung unter normalen Verhältnissen möglichst klar geworden sind. Von den chlorophyllhaltigen Zellen wird natürlich nur die im Zellsafte gelöste Kohlensäure zerlegt. In Anbetracht des grossen Absorptionscoëfficienten des Wassers und somit sicher auch des Zellsaftes für Kohlensäure

und der continuirlichen Consumtion der letzteren ist es sehr wohl begreiflich, dass unter günstigen Bedingungen von einem grünen Blatte eine relativ grosse Menge von Kohlensäure zum Verschwinden gebracht werden kann. Für die assimilirte Kohlensäure tritt ein gleiches oder nahezu gleiches Volumen Sauerstoff aus. Obwohl einerseits der Absorptionscoëfficient des Wassers (des Zellsaftes) für Sauerstoff unverhältnissmässig kleiner ist als der für Kohlensäure, und andererseits in Kohlensäure assimilirenden Zellen nie Luftbläschen gefunden werden, so ist doch der ganze Process der Kohlensäure-Zerlegung u. Sauerstoff-Abscheidung in Anbetracht der Zusammensetzung der den assimilirenden Pflanzentheil umgebenden Atmosphäre aus Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, in welchen procentischen Verhältnissen diese Gase auch gemischt sein mögen, nach dem bekannten Diffusionsgesetze recht gut selbst bei der sehr unwahrscheinlichen Annahme erklärlich, dass sich der Zellinhalt als gasabsorbirende Substanz nicht anders verhalte als reines Wasser.

Insolirte, in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen zerlegen zweifellos die von dem Zellsafte absorbirte Kohlensäure in ganz gleicher Weise, wie wenn dieselben von einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre umgeben wären. Es ist auch kein Grund vorhanden, warum die in den Zellen verschwundene Kohlensäure nicht direct, d. i. durch unmittelbare Diffusion aus dem umgebenden Wasser ersetzt werden soll. Der in den Zellen gebildete Sauerstoff kann aber nur in einem dem Absorptionscoëfficienten des umgebenden Wassers entsprechenden Quantum ausgeschieden und in dem Zellsafte selbst durch neugebildeten ersetzt werden. Sobald der Zellinhalt so viel Sauerstoff enthält, als in demselben (in nicht gasförmigem Zustande) aufgespeichert werden kann, wird wohl jede weitere Zerlegung der Kohlensäure sistirt sein. Da kein Grund vorhanden ist, warum der aus den Zellen ins Wasser diffundirte Sauerstoff in Bläschenform entweichen soll, werden die Pflanzen unter den oben beschriebenen Bedingungen auch kein Gas ausscheiden können.

Es erklärt sich nun leicht, warum injicirte Landpflanzen in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre wohl noch Sauerstoff bilden, in kohlensäurehaltigem Wasser aber bezüglich der Gasabscheidung sich nicht auffallend anders verhalten als irgend welcher fester d. i. luftfreier Körper. — Dass das durch leblose Körper aus kohlensäurehaltigem Wasser abgeschiedene Gas mitunter etwas weniger Sauerstoff enthält als jenes, welches man unter gleichen Verhältnissen mittels vollständig injicirter Blätter gewinnt, hat seinen Grund darin, dass an den wenigen Stellen, wo sich auf letzteren (sowie auf anderen festen Körpern) Gasblasen bilden, das Blatt in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre fungirt.

Wie selbstverständlich diese Schlussfolgerungen aber auch sein mögen, ebenso unzuverlässig müssen dieselben erscheinen, wenn man den Process der Gasabscheidung bei der geistigen und Buttersäure-Gährung in Betracht zieht.

Durch den heutigen Stand unserer Vorstellung über das Wesen der geistigen Gährung* wird die Annahme bedingt, dass das Zerfallen des Zuckers in Alkohol u. Kohlensäure nicht ausser-, sondern innerhalb der Hefezellen erfolge**. — Die Flüssigkeit, in welcher die Gährung Statt findet, wird sich sehr bald mit den entbundenen Gasen sättigen. Wenn es nun als richtig angenommen wird, dass die Zerlegung des Zuckers etc. innerhalb der Hefezellen erfolgt, so ist es nicht einzusehen, wie die

* Adolf Meyer, Untersuchungen über die alkoholische Gährung etc. Landw. Versuchsstat. von Nobbe, Bd. 14. 1871.

** In der Nähe frisch zerquetschter Hefezellen treten in einer Zuckerlösung keine Gasblasen mehr auf. — Andererseits erscheint es aber wieder gar nicht wahrscheinlich, dass bei der Buttersäuregährung die relativ grossen Mengen von Kohlensäure und Wasserstoff innerhalb der winzigen Hefezellen entstehen sollen.

weiter entbundenen Gase in die mit diesen bereits gesättigte Flüssigkeit hinausdiffundiren und dann als Bläschen entweichen sollen*.

Wie unverständlich uns übrigens das eigentliche Wesen bei allen diesen Vorgängen bisher noch ist, so viel ist nach den hier gewonnenen Versuchsresultaten zweifellos: dass unter Wasser getauchte insolirte grüne Landpflanzen nur jene Kohlensäure zerlegen können, welche ihnen in gasförmigem Zustande (nicht in Wasser gelöst) dargeboten wird. (Wiener Sitzungs-Berichte; vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Wolframindustrie. Seit 8—10 Jahren verwendet man das Wolfram zur Verbesserung des Puddelstahles und Puddeleisens, des Gussstahles und Gusseisens, zur Herstellung von Mushet's Specialstahl, zum Zähemachen des Neusilbers, zur Legirung mit Gold, Silber, Blei u. A. Es scheinen eine grosse Anzahl Fabriken heimlich mit Wolframzusatz zu arbeiten und zwar bei Beziehung folgender Erzsorten: Pulver mit 72 p. c. Wolframsäure oder 59 p. c. Wolfram, gereinigt, direct zur Stahlfabrication zu verwenden, 4—5½ Thlr. pro Zollctr.; nordamerikanische Stückerze mit 74—76 p. c. Wolframsäure, zuweilen mit Zinn, die beste Sorte, in Amerika zur Darstellung von Stahl und Bronze, Mineargent (100 Cu, 70 Ni, 5 Wo, 1 Al) benutzt; englische Stückerze mit 80 p. c. Wolframsäure, verunreinigt durch Arsen, Kupfer, Kupferkies und nur 3—4 Thlr. pro Ctr. kostend. Bessere Producte kommen gemahlen und gewaschen aus Cornwall zu 5½—6½ Thlr., von Redruth ein Product mit hohem Kupfergehalte zu 12—15 Thlr. Frankreich liefert aus Limoges ein mit Pech u. Kohle geglühtes Product mit 72 p. c. Säure zu 12—15 Thlr. Bartels in Hannover liefert eine grosse Anzahl Wolframpräparate für Druckerei und Färberei. Wolframsaures Natron dient als Ersatz für Zinnsalz, zum feuersicheren Anstriche, zur Darstellung von Bronze, blauem Carmine, Wolframsäure zur Tintebereitung, zu Schminkedarstellung statt Blei- und Zinkweisses etc. Wolframeisenstahl bewahrt den Magnetismus länger als Stahl ohne Wolfram, daher in häufiger Anwendung des ersteren für telegraphische Apparate. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32.** 215.)

Vegetabilischer Leim. Verstärkung der Klebfähigkeit des arabischen Gummi. Die conc. Lösungen des arabischen Gummi als Klebflüssigkeit haben die unangenehme Eigenschaft, auf Druckpapier oder zu schwach geleimtes Papier gestrichen, dasselbe bis zur Durchsichtigkeit zu durchdringen und trotzdem auf anderes Papier nicht haftend zu machen. Ebenso kann man damit nicht Papier an gewöhnliche Pappe, Holz an Holz kleben. Auf Metallflächen mit der Gummilösung aufgeklebtes Papier pflegt sich sehr bald wieder davon zu trennen. Die Verwendung des Gummi als Kitt für Glas, Porcellan, Thon etc. ist ganz unthunlich und zwecklos.

Alle diese Untugenden und Mängel der Gummilösung werden gehoben, wenn man ihr eine wässrige Lösung von schwefelsaurer Thonerde zusetzt. Auf 250 Grm. der conc. Gummilösung (aus 2 Thln. Gummi u. 5 Thln. Wasser bereitet) genügen 2 Grm. des krystallisirten Thonerdesulphates. Dieses Salz löst man in seiner 10fachen Menge Wasser u. mischt die Lösung direct mit der Gummilösung, welche in diesem Zustande den Namen vegetabilischer Leim mit Recht verdient. Alaunlösung erfüllt die Zwecke des Thonerdesulphates in einem weniger genügenden Maasse. (Pharm. Centralh. **14.** 205.)

Der Schwefelbergbau zu Swoszowice bei Krakau. Die Schwefelablagerung bildet das obere Glied des mächtigen, vom nördlichen Abhange der Karpathen über Wieliczka, Bochnia etc. sich ziehenden tertiären Salzgebirges (Pliocen). Der Schwefel kommt in runden und platt gedrückten Körnern vor, welche in gewissen Mergelschichten mehr oder weniger frequent auftreten. Werden diese Körneranhäufungen sehr dicht, so nimmt das Erz eine schiefrige Structur an und hält 20—28 p. c. Schwefel. Der Bergbau soll schon im Jahre 1422 in Betrieb gewesen, dann aber aus unbekannten Gründen bis zum Jahre 1786 auflässig gewesen sein. (Berg- und Hüttenm.-Ztg. **32.** 191.)

Verfahren zur Conservirung der Hefe, von Jeverson und Boldt. Die rohe Hefe wird erst mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen, dann der grösste Theil des Wassers durch

---

* Melsens fand, dass der Druck bei der alkoholischen Gährung in geschlossenen Gefässen auf 25 Atmosphären steigt, C.-Bl. 1870. 683. Bei einem Versuche, welchen Vf. im August 1866 bei einer Temperatur von 22—25° C. machte, stieg der Druck während 14 Tagen auf 21 Atmosphären. Bei der Buttersäuregährung erreicht der Gasdruck höchstens 2½ Atmosphären.

Abpressen, ein weiterer Theil durch Ausschleudern auf der Centrifuge entfernt. Da hiermit aber ein völliger Trockenheitsgrad noch nicht erreicht ist, so kommt nunmehr die Hefe in einen Apparat, in welchem ein luftleerer oder doch sehr luftverdünnter Raum erzeugt werden kann. Hierin eben besteht das Besondere des Verfahrens. In diesem Raume verdunstet der Wassergehalt bei sehr geringem Wärmegrade und die Dünste werden durch hinzugebrachte wasseranziehende Stoffe, z. B. Chlorcalcium, immer sogleich gebunden. Schliesslich wird die Hefe noch einem Luftstrome ausgesetzt, sei es gewöhnliche oder vorher ausgetrocknete Luft oder Kohlensäure, je nach der herrschenden Temperatur und den sonstigen Umständen. Durch diese etwas langwierigen, difficilen u. jedenfalls auch kostspieligen Manipulationen wird schliesslich ein sehr trocknes Pulver erhalten, das, in Gläser oder Büchsen hermetisch eingeschlossen, für mehrere Monate halt- und versendbar bleibt. Zum Gebrauche verrührt man das Pulver mit Wasser von 20—30° C., so dass ein dünner Brei entsteht, der gleiche Wirkung wie die frische Hefe hat. (Pharm. Centralh. **14.** 207.)

Die Sicherheitslampe, von WILLIAM YATES. YATES hat folgende Veränderungen an der alten Sicherheitslampe angebracht. Er hat einen Theil des Gazecylinders in der Umgebung der Flamme entfernt und auf einer Seite durch eine starke Glaslinse und derselben gegenüber durch einen silbernen Reflector ersetzt. Dadurch will YATES ein besseres, für alle Grubenarbeiten ausreichendes und 20 Mal stärkeres Licht als dasjenige der Davy'schen Lampe erreicht und den Grund der steten Versuchung des Bergmannes, die Flamme freizustellen, um ein besseres Licht zu erhalten oder auch die Tabakspfeife anzuzünden, beseitigt haben. Ferner glaubt YATES das bei schlagenden Wettern so gefährliche Durchströmen der Luftflamme durch das Gazenetz, welches die Bergleute, um ein stärkeres Licht zu erhalten, so häufig zu bewirken suchen, dadurch verhindert zu haben, dass er die Flamme bei seiner Lampe so tief gestellt, dass sie weder durch den Luftzug noch durch eine schiefe Lage der Lampe zur Berührung des Gazenetzes gebracht werden könne, was ja auch bei den meisten übrigen mit einem Glas- oder Krystallcylinder versehenen Lampen erreicht worden ist. Ein Hauptvorzug der Construction der Lampe von YATES besteht aber darin, dass an der den Oelbehälter mit dem Gazecylinder verbindenden Schraube ein mit einer Feder versehener Riegel, sowie ein damit verbundenes Sperrrad unter der Decke des Oelbehälters angebracht und mit der Dochthülse so verbunden wurde, dass die Feder bis zum vollendeten Aufschrauben des Cylinders auf den Oelbehälter niedergedrückt und erst zuletzt durch Eingreifen derselben der Abschluss der Verbindung beider bewirkt wird. Das Abschrauben des Cylinders von dem Oelbehälter erfolgt mittels einer besonderen Schraube und der Docht wird dabei so in seine Hülse hereingezogen, dass die Flamme des Lichtes erlischt, eine Freistellung des letzteren also unthunlich ist. Die Vorrichtung soll stark und einer Störung nicht leicht unterworfen, die Lampe aber für den Gebrauch in der Grube wohl geeignet sein. Als Hauptvorzüge der Lampe werden sicherer Verschluss, sowie die Unmöglichkeit einer Erhitzung des Gazecylinders durch ihr Licht zur Erzielung einer stärkeren Beleuchtung und des Abschraubens desselben von dem Oelbehälter ohne Auslöschen der Lichtflamme, bezeichnet. Die Erfahrung wird aber zunächst darüber entscheiden müssen, inwiefern diese Sicherheitslampe hinsichtlich ihrer Leuchtkraft, Dauerhaftigkeit und Leichtigkeit in der Behandlung und dem Gebrauche entspricht, ihre Beschaffung zur Anstellung von Versuchen mit derselben dürfte aber immer zu empfehlen sein. (Oesterr. Ztschr. **21.** 185.)

Ueber Zinkgiesserei. Wenn irgend eine der vielen Industrien, welche jetzt in Berlin betrieben werden, darauf Anspruch machen kann, als ein echtes Berliner Erzeugniss angesehen zu werden, so ist es die Zinkgiesserei, denn in Berlin sind die ersten Anfänge dieser Industrie nur als Versuche gemacht worden und in Berlin findet heute die grösste Ausnutzung dieses Materiales auf dem Felde derjenigen Benutzung, welche die rohesten Anfänge überschreitet, Statt.

Lange blieb Zink, obgleich man seine Verwendung in Messing und in ähnlichen Compositionen schon im Alterthume kannte, für sich allein unbenutzt, und nur in engen Grenzen bewegte sich in Folge dessen die Production dieses so reichlich vorkommenden Materiales. Noch im Anfange dieses Jahrhunderts wurden in Europa kaum 4000 Ctr. Zink erzeugt, während heute die Gesammtproduction auf mindestens 2,500,000 Ctr. veranschlagt werden kann. Es muss dies auffallen, da sich Zink wegen seiner leichten Schmelzbarkeit und wegen seiner relativ grossen Luftbeständigkeit sehr gut zur Anfertigung von allerhand Gegenständen zu eignen scheint, aber die Sprödigkeit des Metalles setzte der Bearbeitung eine enge Grenze. Erst als im Jahre 1805 in Sheffield die Entdeckung gemacht wurde, dass das Zink, wenn es bis 100° C. erhitzt wird, seine Sprödigkeit verliert, fing man an, das Metall als solches zu verwenden, und zwar zuerst als Dachplatten, was man jedoch, da sie in Folge der fehlerhaften Befestigungen sich als unhaltbar erwiesen, bald wieder aufgab, und erst neuerdings wieder aufgenommen hat. Lange Zeit hindurch fertigte man eigentlich nur feste grosse Stücke, Gewichtsstücke und dergl. aus Zink an. Diese Verwendung genügte indess nicht, um die Massen Zink, welche in Schlesien producirt werden konnten, zu bewältigen, und der Verein für Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen stellte im Jahre 1826 die Auffindung einer Anwendung des Zinkes, durch welche eine wesentliche und gemeinnützige Vermehrung des Verbrauches veranlasst wurde, als Preisaufgabe.

Diese Preisaufgabe wurde in Berlin gelöst. Der Oberbergrath KRIEGER fand zuerst, dass es möglich sei Zink nicht nur in Platten u. compacten Massen, sondern auch in Hohlstücken zu giessen,

u. er fertigte für seinen Haushalt aus diesem Materiale eine Menge von Geräthschaften, ohne jedoch der Sache selbst eine grössere Ausdehnung zu geben. Dagegen griff ein ihm bekannter Besitzer einer Fabrik feiner Eisengusswaaren, GEISS, welcher sich gerade nach einem passenden Materiale zum Giessen grosser Architekturstücke umsah, diese Idee auf. Er hatte in dem Zink ein Material gefunden, welches bei einer niedrigen Temperatur schmilzt, und sich in Folge dessen selbst in feuchte Sandformen giessen lässt, welches nach dem Guss sich leicht bearbeiten und welches vor Allem — was für die Herstellung grösserer Stücke sehr wichtig ist — sich gut löthen lässt. GEISS, dessen Fabrik heute noch in Berlin besteht, machte nun eifrig Versuche. Da sich sowohl BEUTH als auch SCHINKEL für die Sache interessirten, so fing man sehr bald in Berlin an, Architekturstücke, Säulen, Capitäle, Architrave, Dachverzierungen und Aehnliches — aus Zink zu verwenden. Damit war dem Zinkguss die Bahn gebrochen; in Berlin sowie auch in anderen grossen Städten entstanden schnell Zinkgiessereien, der Preis des Zinkes, welcher auf 2 Thlr. gesunken war, hob sich schnell auf 6 Thlr., und während, wie schon oben erwähnt, im Jahre 1808 in ganz Europa nicht 4000 Ctr. Zink producirt wurden, stieg bis 1858 die Production in Europa auf 1,200,000 Ctr.; im Jahre 1861 producirte Preussen allein 1,070,000 Ctr. Zink, und jetzt kann man die Zinkproduction in Europa auf rund $2^1/_2$ Million Ctr. annehmen.

Dieses schnelle Steigen der Production, welches nicht von einem abermaligen Sinken des Preises begleitet war, beweist, dass sich die Anwendung des Zinkes als Gussmaterial für Gegenstände des allgemeinen Verbrauches bewährt hat, u. es lässt sich schon aus diesen Zahlen annehmen, dass die Verwendung nicht auf die Architektur beschränkt blieb. Dies ist richtig; sobald man die leichte Verwendbarkeit des Zinkes als Gussmaterial erkannt hatte, benutzte man es auch bald zu anderen Gegenständen, so z. B. zu Kronleuchtern und dergl., wo es als Ersatz der theuren Bronze treffliche Dienste leistete, eine Benutzung, um deren Einführung in Berlin sich ganz besonders SPINN verdient gemacht hat; dann erfand DEVARANNE die Benutzung desselben zu dem Theaterschmucke, eine Anwendung, welche sich auf die Benutzung der Eigenschaft des polirten Zinkes, das Licht sehr reichlich zurückzuwerfen, gründet. Schliesslich aber wurde Zink auch zum Nachgiessen grösserer Statuen, welche so zu sehr billigen Preisen hergestellt werden konnten, benutzt. Diese Art der Verwendung hat GEISS gleich zu Anfang cultivirt, recht praktisch wurde sie aber erst, als HOSSAUER darauf kam, die Zinkstatuen auf galvanischem Wege mit einer dünnen Kupferschicht zu überziehen, wodurch sie nach kurzer Zeit das Ansehen von Bronzestatuen erhalten. Diese Art der Verwendung ist heute noch sehr gewöhnlich, da sie auch weniger reichen Leuten die Erwerbung guter plastischer Kunstwerke gestattet, u. wird sie, ausser in der Geiss'schen Zinkgiesserei in Berlin, hauptsächlich noch von LIPPOLD cultivirt.

Es wird jetzt also gar vielerlei von Zink gefertigt; Leuchter und selbst noch kleinere Gegenstände, Kronen u. Wandleuchter, Statuen, grosse Architekturstücke, ganze Denkmäler, ja Stücke von 30—40 Fuss Höhe und oft von 10 Ctr. Gewicht werden aus diesem Metalle gefertigt. Und alle diese Gegenstände können in ein und derselben Fabrik gefertigt werden, da eigentlich die Arbeit bei allen ganz genau dieselbe ist. Es fällt nämlich in einer Zinkgiesserei augenblicklich auf, dass wir gar keine grossartigen Einrichtungen sehen; wir haben auf dem Hofe vielleicht eine dem Original an Grösse gleich kommende Nachbildung der Amazone von KISS oder ein Grabmonument, welches 20 Fuss hoch ist, gesehen, und nun treten wir in die Fabrik u. finden ganz kleine Schmelzöfen, kleine Tiegel und schliesslich auch nur kleine Räumlichkeiten zum Giessen. Die Erklärung hierfür liegt in der leichten Löthbarkeit des Zinkes; alle, auch die kunstvollsten Gegenstände, werden in kleinen Stücken, die höchstens jedes 10 Pfund wiegen, gegossen und dann zusammengelöthet. Für alle solche Sachen werden nur die Modellstücke aufbewahrt; wird ein Abguss bestellt, so werden die Formen schnell in feinem Formensande abgedrückt, die einzelnen Stücke gegossen, zusammengelöthet und nur die Löthstellen nachgearbeitet. In Folge dieser geringen Einrichtungen, welche eine solche Giesserei erfordert, ist ihre Zahl in Berlin auch nicht unbedeutend; es giebt deren einige fünfzig, doch sind die meisten derselben nicht allein Giessereien für Gegenstände, welche ausschliesslich aus Zink dargestellt werden. Bei sehr vielen greift der Zinkguss in einander mit dem Bronzeguss; es sind dies die Fabriken für Lampen und Erleuchtungsgegenstände, sowie für jene billige Nippes, welche in vielen Haushaltungen die echten Bronzegegenstände ersetzen. Nehmen wir die Zinkgiessereien im engeren Sinne, d. h. solche, deren Haupterzeugnisse in Architekturstücken, in Nachbildungen von plastischen Kunstwerken und Aehnlichem bestehen, so dürften in denselben ungefähr 800 Arbeiter beschäftigt sein, und behauptet Berlin, wo diese Industrie entstanden und wirklich von kunstverständiger Hand sorgsam gepflegt wurde, auf diesem Felde noch immer den ersten Platz. (Aus dem Berggeiste durch Pol. J. **208**. 338.)

Ueber Entfernung der städtischen Abfallstoffe. Das preussische Ministerium der landwirthschaftl. Angelegenheiten hatte den Civilingenieur W. LEHFELDT nach England gesendet, um zu ermitteln, wie sich dort die Verhältnisse in Bezug auf Verwerthung und Behandlung der Abfälle, Excremente etc. in neuester Zeit gestaltet haben. Nach den Erfahrungen, welche LEHFELDT in seinem kürzlich erschienenen Berichte „Der gegenwärtige Stand der Abfuhr- und Canalisationsfrage in England" (Berlin, WIEGANDT u. HEMPEL) mitgetheilt, herrscht nun in England über diese Frage noch ebenso viel Unklarheit wie auf dem Continente. Tüchtige Männer sprechen sich für Canalisation aus, ebenso tüchtige für Abfuhr, andere für ein gemischtes System (Abfuhr und Canali-

sation neben einander), wobei flüssige Hausabfälle, Küchenwasser etc. durch Kanäle, die menschlichen Excremente dagegen durch ein geregeltes Abfuhrsystem entfernt und verwerthet werden. Die unbedingte Canalisation, besonders wenn ausser den gesammten menschlichen Excrementen und Hausabfällen auch das Regen- und Gewitterwasser in die Kanäle gelangt, hat entschieden gewaltig schwer wiegende Argumente gegen sich. Der Bau der kolossalen steinernen Kanäle allein verschlingt Tausende und aber Tausende, wodurch bleibende Steuerlasten erwachsen. Die nicht zu vermeidende Durchlässigkeit der steinernen Kanalwände u. A. vergiftet das Untergrundwasser. Die genügende Ventilation der Kanäle behufs Beseitigung der schädlichen Wirkungen der Gase ist bis jetzt noch nicht erreicht worden, trotz der verschiedensten angegebenen und vorgeschlagenen Vorrichtungen. Das hinreichende Spülen und Schwemmen der Kanäle behufs Entfernung der Absätze ist auch meist sehr schwierig, bei manchen Terrainverhältnissen nur mit Beseitigung von geradezu gewaltigen Hindernissen zu bewirken. Die grosse schwierige Frage, wie das Kanalwasser zu reinigen und dabei zugleich ökonomisch zu verwerthen sei, ist auch bis jetzt noch ungelöst geblieben. Berieselung auf das Land gilt nach den bisherigen Erfahrungen als Regel nicht für eine solche Lösung, vielleicht einige ganz besonders günstige Fälle ausgenommen, wo aber dann meistens die Reinigung nachstehen muss. Der Werth der Ländereien in der Nähe grösserer Städte wächst von Jahr zu Jahr u. die Leitung nach entfernteren Ländereien kostet zu viel. Die passende genügende Vorbereitung zur Aufnahme des Kanalwassers mit der meistens unerlässlichen gründlichen Tiefdrainage macht die Anlagen stets sehr kostspielig. Kommt nun erst noch das Pumpen mittels Dampfkraft der gewaltigen Kanalwassermengen und womöglich auf bedeutende Höhen hinzu, so wird der Nutzen der Berieselung gewiss illusorisch.

Was nun die Belästigung durch Kanalwasserfarmen betrifft, so lässt sich solche durch Berieselung allein, wie Lehfeldt sich entschieden überzeugt hat, nicht vollständig vermeiden. An den Punkten, wo das Kanalwasser die städtische Leitung verlässt, um auf's Land zu treten, muss es die Geruchsorgane belästigen, wenn nicht vorher die Leitungen selbst Genügendes darin geleistet haben. Die sogen. Absatzbassins müssen und werden stets entsetzliche Gerüche verbreiten, wenn nicht durch chemische Mittel nachgeholfen, desinficirt wird, oder die dicht geschlossenen Reservoirs durch hohe Schornsteine und continuirlich unterhaltene Feuer desodorisirt werden, wodurch dann aber wieder Ausgaben entstehen.

Das theilweise angewendete Trennen der festen Excrementalstoffe von den flüssigen ist gewiss ein Fortschritt zu nennen, der allerdings wieder Geld kostet und bei welchem Desinfection der festen Stoffe ebenfalls unerlässlich ist. Das Vertheilen auf den Rieselfeldern selbst verursacht keine besondere Belästigung, nicht viel mehr als frischer Stalldünger, wenn nämlich die Berieselung und alle damit zusammenhängenden Arbeiten mit gründlicher Sachkenntniss und Gewissenhaftigkeit ausgeführt und nur mässige Kanalwassergaben auf einmal angewendet werden. Dabei müssen genügende und passend gelegte Drains und vor Allem eine hinreichend grosse Menge Landes vorhanden sein, so dass nicht mehr als 20 bis höchstens 35 Menschen pro Acre kommen. Dass dadurch für grosse Städte eine gewaltige Menge Landes und riesige Summen für Leitungen, Ankauf und Vorbereitungen erforderlich werden, ist dann allerdings so selbstverständlich, dass es kaum angedeutet zu werden braucht.

Die Schwierigkeit der unbedingten Canalisation und damit zusammenhängenden Berieselung liegt eben darin, dass Reinigung mit der ökonomischen Verwerthung des Kanalwassers Hand in Hand gehen soll. Reinigung allein liesse sich ja schon erzielen, wenn man davon ganz absähe, was es kostete, und ökonomische Ausnutzung allein auch schon in manchen günstigen Fällen, aber der Rieselfarmer soll das Kanalwasser nehmen und reinigen, auch wenn er es nicht für seine ökonomischen Zwecke gebrauchen kann, bei Regenwetter und im Winter.

Besser stellt sich die Sache schon, wenn, wie bei dem Separatsysteme, Regen- und Gewitterwasser und, so viel als praktisch möglich, auch Untergrundwasser aus den Kanälen fern gehalten werden. Diese können dann bedeutend kleiner sein und besonders aus weniger porösem Materiale, aus glasirten Thon- und Eisenröhren, bestehen. Die Ausgaben werden dadurch reducirt und das für Spülen oder Schwemmen nöthige Gefälle wenigstens etwas besser ermöglicht. Ein Fernhalten oder Ausscheiden der festen Excrementalstoffe würde sich hierbei allerdings ebenfalls sehr empfehlen. Dass aber auch dieses System noch nicht vollkommen ist, steht fest.

Die bisher versuchten zahllosen Methoden, auf rein chemischem Wege die vollständige Reinigung und ökonomische Verwerthung des Kanalwassers zu erreichen, sind bis jetzt leider noch von keinem durchschlagenden Erfolge gekrönt worden, wenn auch das sogen. ABC-Verfahren in seiner neuerdings verbesserten und vereinfachten Form und, wie es scheint, besonders der Phosphate-Sewage-Process als eine gewiss sehr willkommene Beihülfe bei Berieselung zu begrüssen sind. Gewiss muss es gewünscht werden, dass für die Localitäten, wo einmal Canalisation und das damit zusammenhängende Waterclosetsystem besteht, wo Berieselung auf das Land selbst, wenn mit chemischer Beihülfe verbunden, aus den oben angeführten Gründen unthunlich ist, dass da durch die Chemie Abhülfe geschafft werde. Es ist dieses ein Wunsch, der auch von den enthusiasmirtesten Anhängern der Kanalberieselung in England getheilt wird.

Was nun die verschiedenen sogen. „trocknen Methoden" betrifft, so hat das Moule'sche trockne Erdsystem gewiss seine allgemein anerkannten unleugbaren Vortheile, besonders für kleinere Städte und mehr isolirte Localitäten. Nur bietet das stete Bereithalten einer genügenden Menge

trockner Erde von passender chemischer Zusammensetzung unter Umständen grosse Schwierigkeiten. Diese werden allerdings sehr gemindert, wenn man statt der Erde trockne Asche von Torf, Braunkohle oder Steinkohle (letztere mit Erde gemischt) anwendet. Jede Küche und jeder Ofen liefert diese, und schon im Winter lässt sich für den Sommer ein genügendes Quantum, selbst bei ärmeren Leuten, von der besagten Asche aufspeichern. Noch besser als diese angeführten Aschen würde sich allerdings pulverisirte Holz- und Torfkohle (wo man sie haben kann) zum automatischen Einstreuen mittels des Aschenclosets eignen, da alsdann nur ein ganz geringes Volumen Kohlenpulver (nach STANFORD bei Holzkohle $^1/_{350}$ der zu desinficirenden Excremente) nöthig wäre. Wenn man erreichte, was mit Recht so stark betont worden, dass erst alle die zahllosen Torfmoore mittels praktischer Maschinerie etc. besser verwerthet, zur Fabrication von Torfkohle verwerthet würden, wodurch zugleich auch der Werth des Grundbesitzes jener armen Gegenden bedeutend stiege — so liesse sich dieses Kohlenpulver auch wohl so billig herstellen, dass seine Anwendung nicht nur für wohlhabendere Classen möglich wäre. Das billigste Mittel würde doch wohl immer noch Asche bleiben, zumal das separate Herausschaffen derselben auf städtische Kosten bei Anwendung des Aschenclosets gespart würde. Selbstverständlich ist bei allen diesen trocknen Erd-, Aschen- oder Kohlenclosets ein regelmässiges Tubbenabfuhrsystem unerlässlich, wobei die Producte dann entweder direct an Landwirthe mit ermässigter Bahn- oder, wo Flüsse vorhanden, per Wasserfracht abgegeben, oder zu Dünger mit Strassenkehricht, Abfällen der Schlachthäuser etc. gemischt, verarbeitet würden. Aehnlich, wie mit den trocknen Aschen-, Erd- oder Kohlenclosets verhält es sich betreffs regelmässiger Abfuhr mit dem Gouxsysteme. Fabrikabfälle dürften entschieden nicht in die Flussläufe gelassen werden, ehe sie nicht gehörig desinficirt sind. Bei dieser Desodorisation resp. Desinfection, könnten auch werthvolle Bestandtheile gerettet werden, wodurch sich die Ausgabe dafür theilweisse reduciren liesse.

Was nun das einfache Tubbenabfuhrsystem betrifft, wie es nach dem Vorgange von ROCHDALE jetzt in Birmingham eingeführt wird, und wie es in Kiel, in Strassburg und anderen Städten des Continentes mit guten sanitären, wie ökonomischen Resultaten in Wirksamkeit ist, so ist dasselbe für alle die Städte zu empfehlen, wo Braunkohlen- oder Torfasche oder Holz-, resp. Torfkohle, nicht billig zu erhalten sind, ferner für die Häuser aller ärmeren Einwohner, denen die Beschaffung des automatischen Aschenclosets mit Siebvorrichtung zu kostspielig sein würde. Das erstere (Aschen- etc. Closet) ist natürlich mehr zu empfehlen, da dabei die Abfuhr seltener stattzufinden braucht, weil die durch passende Asche oder Kohle behandelten Excremente länger ohne Nachtheil liegen können.

Die Ventilation mittels Schornsteinen oder entsprechenden Röhren würde aber auf alle Fälle bei beiden Modificationen unerlässlich sein, ebenso wie die bei dem einfachen Tubbenabfuhrsysteme vom Abfuhrpersonale bei jedesmaliger Auswechselung der Gefässe zu besorgende einfache unschädliche Desinfection.

Für die flüssigen Küchenabfälle und Waschwässer (Gossensteinproducte) müsste, was bei jedem Abfuhrsystem in Städten unerlässlich ist, die einfache Leitung aus glasirten oder einfachen Röhren hergestellt, und deren Inhalt desinficirt und in den Flusslauf gelassen, oder, wo Acker, Anlage und Leitung etc. nicht zu kostspielig und sonst die Verhältnisse günstig sind, nach der Desinfection zur Berieselung auf Land, wenn auch mehr zur Befeuchtung, verwendet werden. Das Regenwasser sollte durch die gewöhnlichen Rinnsteine seinen Weg nach dem nächsten Flusslauf nehmen, da es unschädlich ist u. höchstens noch ausserdem zur Reinigung der Strassen beiträgt. Für die Städte, wo bereits Canalisation und Waterclosetsystem theilweise besteht, würde ähnlich wie in Birmingham eine genügende Steuer für jedes einzelne Watercloset zu stipuliren sein, deren Gesammtertrag die Desinfection des Kanalwassers, sowie einen Theil der durch die Extragrösse der Kanäle und sonstige Inconvenienzen bedingten Mehrausgaben wenigstens annähernd decken müsste. Um nun das Ganze der Canalisation u. Abfuhr zu beaufsichtigen, alle neueren derartigen Anlagen zu prüfen etc. müsste eine aus Regierungsbeamten, Aerzten, Chemikern, Architekten, Ingenieuren und vor allem Landwirthen bestehende Behörde ernannt werden, eine neue Art von Ober-Sanitätscollegium, welches bei allen streitigen Fragen das letzte entscheidende Wort zu sprechen hätte. In jeder Stadt müsste ferner ein Gesundheitsrath ernannt werden, der mit dem Magistrate oder sonstigen städtischen Behörden Hand in Hand alle sanitären Bestimmungen für die localen Verhältnisse zu treffen hätte. Regierungsinspectoren, von dem Sanitätscollegium ernannt und ausgehend hätten die verschiedenen Städte und deren sanitäre Einrichtungen zu besuchen, dem städtischen Gesundheitsrathe mit ihren Erfahrungen in Rath und That zur Hand zu gehen u. über die Ergebnisse ihrer Untersuchungen u. Beobachtungen derart zu berichten, dass zuverlässige Notizen und Tabellen vom Ober-Sanitätscollegium daraus zusammengestellt u. deren Resultate zur allgemeinen Instruction veröffentlicht werden können. (Pol. Jour. **208**. 387.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 28. **Chemisches Central-Blatt.** 9. Juli 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 1⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Max. Müller, Beiträge zur Kenntniss der *Monochlorschwefelsäure*. Die Monochlorschwefelsäure, welche sowohl durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäurehydrat als auch durch directe Verbindung von trockenem Salzsäuregas mit wasserfreier Schwefelsäure gewonnen wird, kann, wenn man die Schwefelsäure als eine unsymmetrische Verbindung auffasst, in zwei isomeren Modificationen existiren, nämlich: Cl—S—Θ—ΘΘH und HΘ—S—Θ—Θ—Θ—Cl. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, versuchte Vf. die Salze dieser Säure darzustellen, was zwar durch Einwirkung der freien Säure auf Chloride leicht gelingt, aber nicht zum Ziele führte, weil die Salze sich leicht zersetzen. Der Aether dagegen, welchen man durch Einwirkung von Aethylen auf Monochlorschwefelsäure darstellen kann, zersetzt sich in der Kälte nur langsam. Von ihm lassen sich, wie von der Säure selbst, ebenfalls zwei Modificationen denken: C_2H_5—Θ—S—Θ—Θ—Cl und Cl—S—Θ—Θ—ΘC_2H_5. Die erste Verbindung wäre nichts Anderes als das Chlorid der Aethylschwefelsäure. Es müsste mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Salzsäure zerfallen. Nun aber giebt der in Frage stehende Aether unter keinen Umständen diese Säure, es bleibt daher nur übrig, ihm die zweite Formel zuzuschreiben. Hieraus folgt aber direct die Structur der Monochlorschwefelsäure: man muss annehmen, dass in ihr das Chlor an den Schwefel gebunden ist. (Ber. Chem. Ges. **6.** 227.)

Jac. V. Janowsky, Beiträge zur Kenntniss des *Arsenwasserstoffes*. Am reinsten erhält man das Arsenwasserstoffgas durch Zersetzung von Arsennatrium mit Wasser oder verdünnten Säuren. Das *Arsennatrium* seinerseits wird durch Erhitzen von Natrium in Arsenwasserstoff, welcher aus arsenhaltigem Zink dazu entwickelt werden kann, erhalten. Lässt man Arsenwasserstoffgas in der Kälte auf Phosphortrichlorid einwirken, so entsteht *Phosphorarsen*, nach: $PCl_3 + AsH_3 = PAs + (HCl)_3$ Dasselbe verflüchtigt sich, wenn Erwärmung nicht vermieden wird, schon über 20° C. mit der entweichenden Salzsäure. Es bildet ein hellrothbraunes, getrocknet ein dunkleres, glanzloses Pulver, welches von Wasser leicht angegriffen wird, ohne seine Farbe merklich zu ändern. Alkohol, Aether, Chloroform lösen das Phosphorarsen nicht, Schwefelkohlenstoff nur in geringer Menge, Schwefelsäure und Salzsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Erwärmen scheint sich etwas zu lösen. Conc. Salpetersäure oxydirt es unter Flammenerscheinung, verdünntere Säure löst es leichter beim Erwärmen zu Arsensäure u. Phosphorsäure. Kalilauge, Ammoniak, Barytlösung zersetzen es schon in der Kälte, leichter noch beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, phosphorige, arsenige Säure u. metallisches Arsen. Bei längerem Erhitzen enthält die alkalische Lösung Phosphorsäure, sehr wenig arsenige Säure, und das meiste Arsen ist metallisch ausgeschieden. An der Luft erhitzt verbrennt das Phosphorarsen zu arseniger Säure und Phosphorsäure; bei Abschluss der Luft oder im Kohlensäurestrome sublimirt zuerst Phosphor, dann Arsen; es zerlegt sich also beim Erhitzen. Was LANDGREBE (Schweigger **6.** 184) für Phosphorarsen hielt, das er

durch Erhitzen von gleichen Theilen Arsen und Phosphor zur dunklen Rothgluth erhalten, war kein Phosphorarsen, sondern blos ein Gemenge beider Substanzen, das keine constante Zusammensetzung besitzt. Leicht aber entsteht die Verbindung beim Einleiten von Phosphorwasserstoff zu Arsenchlorid, doch eignet sich die Methode nicht so gut zur Darstellung des reinen Präparates, da das Arsenchlorid sich nur schwierig wegen seines hohen Siedepunktes vom Niederschlage trennen lässt. Wenn man das frisch gefällte Phosphorarsen mit Wasser behandelt, so erhält man einen *sauerstoffhaltigen Körper* von der Zusammensetzung, $As_3P_2\Theta_2$, welcher sich mit Säuren nicht merklich verändert, durch Alkalien aber, wie das Phosphorarsen, unter Abscheidung von metallischem Arsen zersetzt wird. — Eine fernere Eigenschaft des Arsenwasserstoffes ist die, dass das Gas in Berührung mit conc. Schwefelsäure und auch Salzsäure metallisches Arsen absetzt. Ferner spaltet sich das Gas mit Arsentrichlorid in Arsen und Salzsäure, nach: $AsCl_3 + AsH_3 = 2As + 3HCl$.

Sogenannter *fester Arsenwasserstoff*. Alle Rückstände, die bei der Auflösung von Arsenmetallen in Säuren erhalten werden, hat man für festen Arsenwasserstoff angesehen; in der Regel ist dies nicht richtig, da die Rückstände entweder metallisches Arsen oder bei den Alkalimetallen Arsen mit wenig Arsenwasserstoff (fest) gemischt sind; eine Ausnahme hiervon machen die constanten Kalium- oder Natriumverbindungen, die durch Glühen der genannten Metalle im Arsenwasserstoffstrome erhalten werden; diese liefern bei der Einwirkung von Wasser neben reichlichem gasförmigen Arsenwasserstoffe einen braunen sammtartigen Rückstand, der mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet Arsenwasserstoff von der Formel AsH liefert. (Ber. Chem. Ges. **6**. 216.)

4. Organische Chemie.

Max Müller, Ueber die Einwirkung von *wasserfreier Schwefelsäure auf Aethylchlorür*. Leitet man zu wasserfreier Schwefelsäure einen langsamen Strom Chloräthyl, so findet sofort unter Wärmeentwickelung Vereinigung beider Körper statt. Nach kurzer Zeit ist das Anhydrid verschwunden und in eine ölige Flüssigkeit verwandelt. Dieselbe lässt sich nicht destilliren, ohne sofort eine tiefgehende Zersetzung zu erleiden. Sie besteht aus einem in Wasser löslichen u. einem darin unlöslichen Körper; derselbe von Wasser getrennt erwies sich als *Chlorschwefelsäure-Aethyläther*. Die wässrige Lösung wurde zur Entfernung der freien Salz- und Schwefelsäure mit Bleicarbonat und Silberoxyd geschüttelt, bis von beiden Metallen etwas in Lösung gegangen war; dieselben wurden sodann aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff entfernt. Aber schon nach einigem Stehen, schneller beim Erhitzen, zeigte sich, dass sowohl wieder Salz- wie Schwefelsäure aus der Verbindung ausgetreten war. Die Lösung wurde nun unter Zusatz von Schwefelsäure bis zur Entfernung der Salzsäure längere Zeit gekocht und mit Bariumcarbonat neutralisirt. Nach dem Abdampfen hinterblieb ein leichtlösliches Salz, welches anhaltend bei 180° getrocknet die Zusammensetzung des *isäthionsauren Bariums* besass. In Bezug auf die Entstehung desjenigen Körpers, welcher bei Zersetzung mit Wasser Isäthionsäure als Endproduct lieferte, liess sich vermuthen, dass er ein Product der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlorschwefelsäure-Aethyläther sei. Ein dritter Versuch bestätigte dies, denn man erhielt durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in Monochlorschwefelsäureäthyläther in der That Isäthionsäure Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass Schwefelsäureanhydrid und Chloräthyl in erster Linie den Chlorschwefelsäure-Aethyläther liefern, dieser aber sodann bei der niederen Temperatur zum Theil durch überschüssiges Anhydrid eine Veränderung erfährt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 229.)

Max Müller, Ueber den *Chlorschwefelsäure-Aethyläther*. Dieser Aether, welcher durch Einwirkung von Monochlorschwefelsäure auf Aethylen sowie auch von Schwefelsäureanhydrid auf Chloräthyl erhalten werden kann, ist schwerer als Wasser, er zersetzt sich langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen damit in Salzsäure, Schwefelsäure und Alkohol. Von Aethylschwefelsäure wird dabei keine Spur gebildet. Conc. Kalilauge zersetzt ihn schnell beim Erhitzen, es entweichen Ströme von Chloräthyl, und schwefelsaures Kalium wird gebildet. Alkoholisches Kali bewirkt dieselbe Zersetzung schon in der Kälte, es entweicht Chloräthyl und schwefelsaures Kalium scheidet sich ab. Lässt man den Aether in Alkohol tropfen, so findet augenblicklich heftige Erhitzung statt; es geht lebhaft Chloräthyl fort, während Aethylschwefelsäure gebildet wird. Auch reiner Amylalkohol setzt sich damit um zu Chloräthyl und Amyloxydschwefelsäure. Dieser Versuch zeigt, dass das entweichende Chloräthyl aus dem Aether stammt. Eigenthümlich verläuft die Einwirkung auf Zinkstaub und Wasser. Die Reaction ist ungemein heftig, Chloräthyl entweicht stürmisch, und unterschwefligsaures Zink entsteht. Reiner wasser- und alkoholfreier Aether löst ohne Zersetzung; selbst wenn man diese Lösung auf 100° anhaltend erhitzt, tritt keine Veränderung ein. Auch der Aether selbst lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzen; steigert man jedoch die Temperatur auf 170°, so findet vollständige Zerstörung statt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 228.)

J. Grabowsky, Ueber die Einwirkung von *Schwefelsäure auf Chloral*. Es scheint bis

jetzt ganz übersehen worden zu sein, dass sich das Chloral mit grosser Leichtigkeit mit Schwefelsäure verbindet. Verfährt man z. B. so, wie Kekulé bei der Darstellung des Chloralids gethan, und mischt Chloral mit rauchender Schwefelsäure, so bemerkt man, dass die Flüssigkeit nach kurzer Zeit, bei Anwendung von stark rauchender Schwefelsäure sogleich, zu einer festen weisen, aus ziemlich grossen Krystallen bestehenden Masse erstarrt, welche weder unlösliches Chloral nach Chloralid, sondern eine Verbindung von Chloral mit Schwefelsäure sind. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel $C_8H_6Cl_{12}O_{11}S_2$. Diese Zusammensetzung entspricht einem Anhydrid des neutralen Sulphates des Chlorals

$$2 C_2Cl_3HO + SO_4H_2 = CCl_3CH(OH)OSO_2OCH(OH)CCl_3.$$

Denkt man sich, dass 2 Mol. dieses Körpers 1 Mol. Wasser verlieren, so gelangt man zu der Formel $C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11}$. Die Verbindung wird von kaltem Wasser nicht verändert, zersetzt sich aber leicht mit warmem Wasser, noch leichter mit Kalilauge unter Abspaltung von Schwefelsäure und Bildung von Chloral oder Zersetzungsproducten desselben. In Alkohol löst sie sich sehr leicht, zerfällt aber auch dabei in Schwefelsäure und Chloralkoholat. In Aether löst sie sich sehr leicht und krystallisirt unverändert in Nadeln. Bei dem Erhitzen schmilzt sie zu einer Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten trennt. Die erstere scheint Schwefelsäure, die obere Chloral zu sein, bei weiterem Erhitzen findet Zersetzung statt, es entwickelt sich Salzsäure, und nach dem Erkalten erstarrt die obere Schicht, die Chloralid zu sein scheint. (Ber. Chem. Ges. **6**. 225.)

Max Müller, Ueber die *isäthionsauren Salze*. Die Eigenschaften dieser Salze stimmen mit den bisherigen Angaben nicht überein. Sie krystallisiren sämmtlich schlecht aus wässriger Lösung. Das Bariumsalz löst sich in 65 p. c. Alkohol in nicht unbedeutender Menge; aus dieser Lösung schiessen beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure grosse wasserhelle Krystalle an. Das Kaliumsalz krystallirt aus heissem 80 p. c. Alkohol in schönen Nadeln; dieselben zeigen nach dem Trocknen über Schwefelsäure prächtigen Atlasglanz u. sehen der sublimirten Benzoësäure täuschend ähnlich. Sie schmelzen, gleichgültig ob über Schwefelsäure oder anhaltend bei 150° getrocknet, bei 190° (angegebener Schmelzpunkt des isäthionsauren Kaliums 300—350°) und erstarren nach dem Erkalten zu einer faserig krystallinischen Masse. Es ist aber unwahrscheinlich, dass Vf. eine isomere Isäthionsäure unter den Händen habe; er glaubt eher annehmen zu dürfen, dass die Angaben über Isäthionsäure nicht correct sind. (Ber. Chem. Ges. **6**. 230.)

Rud. Fittig und **Rud. Krügener**, Ueber das *Allylbenzol*. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine erwärmte wässrige Lösung von *Zimmtalkohol* wurde ein zwischen 165 und 170° siedender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Allylbenzols C_9H_{10} erhalten, welcher sich mit Brom unter Zischen und bei vorsichtigem Zusatze von Brom, ohne dass sich eine Spur von Bromwasserstoff entwickelte, zu einer Verbindung $C_9H_{10}Br_2$ vereinigte, welche in Alkohol leicht löslich ist und daraus in grossen Blättern krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 66,5 liegt. Die Entstehung des Allylbenzols aus dem Zimmtalkohol erfolgt vielleicht durch Substitution von Wasserstoff für Hydroxyl, nach:

$$(C_6H_5.CH:CH.CH_2OH) + 2H = (C_6H_5.CH:CH.CH_3) + H_2O$$

Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 214.)

Rud. Fittig und **Leop. Rügheimer**, Ueber den *Phenylpropylalkohol*. Bei der in der vorigen Notiz erwähnten Einwirkung von Natriumamalgam auf Zimmtalkohol entsteht neben dem Allylbenzol auch noch Phenylpropylalkohol, $C_9H_{10}O = C_6H_5.CH_2.CH_2CH_2OH$, welcher noch genauer untersucht werden soll. Uebrigens findet sich derselbe Alkohol schon fertig gebildet im käuflichen Storax und lässt sich daraus durch fractionirte Destillation abscheiden. Er giebt mit Chromsäuremischung reine *Hydrozimmtsäure*. Bemerkenswerth ist die grosse Menge, die von diesem Alkohol in dem käuflichen Zimmtalkohol enthalten ist. In einem Präparate, welches aus der Fabrik von Marquart stammt, überragte die Quantität desselben bei weitem die des Zimmtalkohols, mehr als 50 p. c. bestanden aus Phenylpropylalkohol. — Es kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass das, was von einigen Chemikern früher als die *flüssige Modification des Styrons* bezeichnet wurde, Phenylpropylalkohol oder ein Gemenge von diesem mit Zimmtalkohol war. Ziemlich rein scheint Scharling diesen Alkohol unter den Händen gehabt zu haben. Sein *Styracon*, welches bei 230° siedete und welches allgemein von den Chemikern für unreinen Zimmtalkohol gehalten wurde, obwohl Scharling selbst dasselbe ausdrücklich als verschieden von Toel's Styron bezeichnet hatte, war offenbar im Wesentlichen Phenylpropylalkohol. (Ber. Chem. Ges. **6**. 215.)

J. Grabowski, Ueber einige *Naphtalin-Verbindungen*. Nach den Untersuchungen von A. Baeyer verbindet sich Chloral mit Benzol unter Wasser-Austritt und giebt Diphenyltrichloräthan. Naphtalin verhält sich, wie im Folgenden gezeigt wird, ebenso. Bringt man Chloral, Schwefelsäure und Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und sorgt für gehörige Abkühlung, so erstarrt das Gemisch bald zu einer ganz festen Masse, die mit warmem Wasser bis zur Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen wird. Man bekommt spröde weissliche Klumpen, die unter Wasser schmelzen, in Alkohol sehr schwer löslich sind, aber ziemlich leicht in Aether. Löst man diese Substanz in Aether, setzt Alkohol

hinzu und lässt ruhig stehen, so krystallisirt sie in sechsseitigen dicken kleinen Tafeln, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{22}H_{15}Cl_{13}$ besitzen. Ihrer Entstehung nach ist die Verbindung *Dinaphtyltrichloräthan* $CCl_3CH(C_{10}H_7)_2$. Beim Kochen dieser Verbindung mit alkoholischer Kalilauge spaltet sich 1 Mol. Salzsäure ab, und es entsteht eine gelbliche Substanz, die aus heissem Anilin in spitzigen zu Gruppen vereinigten Krystallen auskrystallisirt, und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{22}H_{14}Cl_2$ besitzt. Es ist also ein *dinaphtylirtes Dichloräthan*, $CCl_2C(C_{10}H_7)_2$. Diese Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol u. Aether, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, aber Anilin ist das einzige Lösungsmittel, aus dem es gut auskrystallisirt. (Ber. Chem. Ges. 6. 224.)

A. Baeyer, Ueber die *Verbindungen der Aldehyde und Alkohole mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen.* I. *Formaldehyd und aromatische Kohlenwasserstoffe.* Nicht nur die Essigsäureverbindung des Formaldehydes (vgl. C.-Bl. 1873. 203), sondern auch *Methylal* (das Acetal des Formaldehydes) kann an Stelle des letzteren bei den genannten Reactionen angewendet werden, wahrscheinlich weil daraus durch conc. Schwefelsäure der Aldehyd in Freiheit gesetzt wird, nach:

$$CH_2(OCH_3)_2 + 2SO_4H_2 = CH_2O + CH_2O + 2SO_4CH_3.H.$$

Durch Einwirkung von 40 Grm. Methylal auf 120 Grm. Benzol u. 400 Grm. Eisessig erhielt man dreierlei Producte: 1. *Diphenylmethan*, welches nach einmaligem Fractioniren vollständig erstarrte und alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des nach Zincke dargestellten *Benzylbenzols* besitzt. 2. ein *Kohlenwasserstoff*, der bei einer höheren Temperatur überging u. sofort zu einer Masse grosser Krystalle erstarrte. Beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol wurden Anfangs auch grosse Krystalle erhalten, nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation schied sich der Körper aber in feinen weissen Blättchen aus, die auch bei Anwendung von ziemlich viel Alkohol die Flüssigkeit zu einer festen, weissen Masse erstarren liessen und bei 83—84° schmelzen. Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass dieser Körper identisch ist mit dem von Zincke (C.-Bl. 1873. 201) jüngst als Kohlenwasserstoff I. beschriebenen Producte der Einwirkung von Benzylchlorür auf Benzol; Vf. beabsichtigt daher denselben auch nicht weiter zu untersuchen, in der Voraussetzung, dass dies von Zincke geschehen wird. 3. ein noch höher siedender *Kohlenwasserstoff*, der undeutlich krystallinisch erstarrt, aus Alkohol in krümlichen Krystallen krystallisirt und daher wahrscheinlich ein Gemenge ist. — Vergleicht man nun das Ergebniss dieser Reaction mit dem Vorgange, welcher nach Zincke bei der Einwirkung des Benzylchlorürs auf Benzol Statt findet, so stellt sich eine vollständige Uebereinstimmung heraus. Das erste Product ist in beiden Fällen Diphenylmethan:

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + HCl$$
$$CH_2O + 2C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Auch das unter 2. besprochene Gemenge scheint identisch mit dem höher siedenden Producte der Zincke'schen Reaction zu sein, nur dass in unserem Falle der von diesem Chemiker mit I. bezeichnete Kohlenwasserstoff zu überwiegen scheint, da derselbe viel leichter rein erhalten werden kann. Die Ausbeute ist ziemlich beträchtlich, aus den 40 Grm. Methylal wurden 15 Grm. reines Benzylbenzol und 10 Grm. von dem reinen Kohlenwasserstoffe I. erhalten. Erinnert man sich ferner an die Bildung des Dimesitylmethans, welche nach folgender Gleichung Statt findet:

$$CH_2O + 2C_9H_{12} = CH_2(C_9H_{11})_2 + H_2O$$

so kann die Art und Weise der Einwirkung des Formaldehydes auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure als festgestellt betrachtet werden.

Das bei dieser Reaction erhaltene *Diphenylmethan* verbindet sich selbst wieder direct mit dem Formaldehyd und liefert einen bei 90° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der verschieden von dem Kohlenwasserstoffe I. ist. Seine Formel kann wohl nur durch $C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop CH_2}\right\rangle C_6H_4$, oder durch $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$, ausgedrückt werden; dem Vf. ist wegen des hohen Siedepunktes die letztere Formel wahrscheinlicher. Mit Diphenyl giebt der Formaldehyd einen aus Chloroform in kleinen Krystallen anschiessenden Kohlenwasserstoff.

II. *Substitutionsproducte des Aldehyds und aromatische Kohlenwasserstoffe.* Die auf S. 203 beschriebene Verbindung von Chloral und Benzol zersetzt sich mit alkoholischer Kalilösung nach

$$(C_6H_5)_2CHCCl_3 = (C_6H_5)_2C.CCl_2 + HCl$$

und giebt das *Diphenyldichloräthylen*, welches aus Alkohol in grossen, sehr flachen Prismen krystallisirt, die bei 80° schmelzen.

Vf. erwähnt folgende zum Theil prachtvoll krystallisirende Verbindungen: Dichloraldehyd und Benzol: Chloral und Toluol, Chloral und Monochlorbenzol, Chloral u. Monobrombenzol, Bromal und Benzol. Die Verbindung von Chloral und Xylol scheint nicht zu krystallisiren. Aldehyd und Acetal wirken nicht in der beschriebenen Weise, wahrscheinlich weil der Aldehyd zu schnell von der Schwefelsäure zersetzt wird. Unter den kohlen-

stoffreicheren Aldehyden wirkt das Crotonchloral ebenso wie Chloral unter Bildung einer ausgezeichnet schön krystallisirenden Substanz. Hiernach dürfte die Beständigkeit des Aldehydes gegen Schwefelsäure eine Bedingung für das Gelingen der Reaction sein. Allein genügt diese Einschränkung jedoch nicht, da der phenylirte Formaldehyd, d. h. das Bittermandelöl gegen Schwefelsäure beständig ist, aber doch nicht oder nur sehr schwach auf das Benzol wirkt.

III. *Alkohole und aromatische Kohlenwasserstoffe.* Die Alkohole vereinigen sich unter denselben Bedingungen mit den Kohlenwasserstoffen wie die Aldehyde und zwar mit besonderer Leichtigkeit der Allylalkohol, welcher mit Benzol und dessen Homologen Verbindungen giebt; besonders glatt verhält sich das Mesitylen gegen den Allylalkohol, wobei ein dickflüssiger Kohlenwasserstoff entsteht, der etwa bei dem Siedepunkte des Quecksilbers übergeht. — Aethyl- und Methylalkohol geben mit Bezol und Schwefelsäure gemischt ähnliche hoch siedende flüssige Kohlenwasserstoffe, jedoch nicht in grosser Menge. Der Vorgang wird vielleicht durch die Gleichung

$$C_6H_6 + 6\,CH_3OH = C_6(CH_3)_6 + 6\,H_2O$$

ausgedrückt. (Ber. Chem. Ges. 6. 220.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

R. Buchheim, Ueber die *„scharfen" Stoffe:* Euphorbium, Cortex Mezerei, Podophyllin, Elaterium, Radix Jalapae, Herba Pulsatillae, Aloë, Fructus Colocynthidis, Folia Sennae, Radix Rhei, Cortex Frangulae. (Wittstein's Vrtljhrschr. 22. 321.)

Dan. Hanbury, Ueber *afrikan. Ammoniacum.* (Wittstein's Vrtljhrschr. 22. 451.)

J. Moss, Chemische Bemerkungen über *afrikanisches Ammoniacum.* (Wittstein's Vrtljhrschr. 22. 454.)

J. Moss, Enthält das *persische Ammoniacum* Schwefel? (Wittstein's Vrtlj. 22. 456.)

J. M. Maisch, Ueber den *Monobromcampher*, ein neues Heilmittel. Aus den vom Vf. angestellten Versuchen ergiebt sich, dass der Process der Darstellung in drei verschiedene Operationen zerfällt: 1. die Verbindung des Broms mit dem Campher (zu Dibromid), welche bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur, besonders bei Gegenwart einer Spur Weingeist, erfolgt; 2. die Bildung des Substitutionsproductes (Monobromid), welche schon bei 100°, rascher aber bei 132° erfolgt; 3. die Ausnutzung des öligen Rückstandes, dessen grösster Theil bei 260° in das Substitutionsproduct verwandelt wird. Das Product des zweiten Theiles ist sofort weiss, und bedarf, wenn Zersetzung vermieden wird, keiner Filtration, sondern bloss einer Umkrystallisation. Bei der Ausführung der Arbeit verfährt man folgendermaassen: 12 Unzen Brom werden in einer Retorte von 1 Quart Rauminhalt gebracht. Die Retorte bringt man in eine solche Lage, dass der Hals so weit aufwärts gerichtet ist, dass die darin verdichtete Flüssigkeit wieder in die Retorte zurückfliessen kann. Der Retortenhals wird verlängert durch eine 18 Zoll bis 2 Fuss lange, vorn abwärts gebogene Röhre, und an diese befestigt man eine andere Glasröhre, welche in eine 8 Unzen oder mehr haltende Flasche mündet. Diese Glasröhre reicht nur eben durch den Kork der Flasche, während eine dritte, zweimal rechtwinkelig gebogene Röhre bis auf den Boden der Flasche reicht, und deren anderes Ende in eine offene Flasche reicht, welche ungefähr 8 Unzen Wasser und ein Alkali zur Absorption der Bromwasserstoffsäure enthält. Die Zwischenflasche, welche leer bleibt, dient nur zur Aufnahme der Bromidlösung, die beim Erkalten des Retorteninhaltes übergegangen ist und bei Wiederanwendung von Wärme in die letzte Flasche getrieben wird; die Flüssigkeit ist dadurch verhindert, in die Retorte zurück zu fliessen, aber man kann die Flasche auch durch Einfügen einer Welter'schen Sicherheitsröhre in die Tubulatur ersetzen. Da der Theorie nach die Hälfte des angewandten Broms in Bromwasserstoffsäure verwandelt wird, so lohnt es sich jedenfalls der Mühe, sie nicht zu verlieren, indem man sie von Wasser absorbiren lässt und an eine Base bindet. Hierzu fand Vf. gepulverten Marmor am geeignetsten; das entstandene Bromcalcium ist fast ganz rein, Spuren von Eisen beseitigt man mit Schwefelammonium. In die Retorte kommen 13 Unzen zerbröckelter Campher, und zwar so, dass zuerst der Hals damit angefüllt und dann der darin nicht Platz habende Rest in die Retorte selbst geschüttet wird. Die hierfür erforderlichen 12 Unzen Brom giesst man durch eine Trichterröhre in 4 bis 5 Portionen in die Retorte, und zwar zuerst etwa 4, dann wieder 3—4, dann je 2 Unzen. 15 bis 20 Min. nach dem Eingiessen der ersten Portion fängt die Reaction an; man kann sie auch durch künstliche Wärme befördern, aber diese muss sofort wieder entfernt werden, wenn in der Retorte Gasblasen auftreten; die Reaction schreitet dann, ohne weitere Aufmerksamkeit darauf verwenden zu müssen, vorwärts, die Wärme nimmt zu, Brom u. Bromverbindungen verflüchtigen sich, die letzteren verdichten sich meist im oberen Theile der Retorte, während das erstere sich im Halse verdichtet und mit dem Campher eine ölige Verbindung bildet, die in die Retorte zurückfliesst. Das Eingiessen der zweiten Portion Brom in die Retorte darf nicht eher geschehen, bis der Inhalt der letzteren nahezu oder ganz zur gewöhnlichen Temperatur herabgesunken ist, was besonders zu beachten, wenn bereits aller

Campher in die Retorte gelangt sein sollte. Bei dem Erkalten der Retorte erstarrt gewöhnlich ihr Inhalt zu einer festen Masse, zuweilen bleibt er aber auch ganz flüssig und gesteht erst beim Zugiessen der neuen Portion Brom. Setzt man mehr Brom als angegeben zu, so steigert sich die Hitze zu sehr und die Reaction wird so heftig, dass eine grosse Menge Brom frei überdestillirt. Bei Einhaltung der empfohlenen Verhältnisse dagegen steigt die Temperatur nur bis 60—65°. Bis zu diesem Stadium kann der Tubulus der Retorte mit einem Glasstöpsel verschlossen gehalten werden; nunmehr wird ein Thermometer eingefügt und die Retorte erwärmt. Es erfolgt bald darauf eine lebhafte, aber regelmässige Entwickelung von Bromwasserstoff; die goldgelben, meist im Halse verdichteten Nadeln schmelzen und fliessen zurück, und wenn die Temperatur bei 120° angelangt ist, kocht die Flüssigkeit schwach und die Gasentwickelung lässt nach. Bei und über 90° wird die dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit heller und bis 132° entsteht keine Verdunkelung weiter; aber nahe bei 150° erfolgt rasch Verdunkelung und zuletzt Schwärzung. Wenn die Temperatur 130° erreicht hat — was erst nach Verlauf von drei Stunden eintritt — entfernt man das Feuer und lässt auf 50 bis 55° erkalten; hierauf löst man den Retorteninhalt in 12 Unzen Petroleum-Benzin und giesst die Solution in ein Becherglas, welches etwas warmes Wasser und Marmorstückchen zur Neutralisation der freien Säure enthält. Während des Erkaltens wird die Benzinsolution zuweilen umgerührt, um die Krystallisation zu stören. Am folgenden Tage wird die flüssige Materie abgegossen, die Benzinmutterlauge von der wässerigen Lösung des Bromcalciums getrennt und die Krystalle in einem Trichter gesammelt. Man wäscht dieselben mit Petroleum-Naphtha oder Gasolin so lange, bis sie sich am Sonnenlichte nur noch wenig färben. Das Gewicht der trocknen Krystalle beträgt ungefähr 12 Unzen; zu ihrer vollständigen Reinigung bedarf es einer Umkrystallisation aus Weingeist oder Petroleumbenzin. Mehr Krystalle kann man gewinnen, wenn man die Benzin-Mutterlauge auf die Hälfte einengt und die ausgeschiedenen mit Petroleum-Naphtha abwäscht. Die Mutterlauge, welche keine hinlänglich reinen Krystalle mehr liefert, wird verdunstet und in einer Retorte auf 260° erhitzt, wo sie, sobald das Sieden anfängt, Bromwasserstoffsäure entwickelt. Wenn letztere nachlässt, so wird die schwarze Masse, nachdem sie hinreichend erkaltet ist, mit Benzin aufgenommen, die Solution wie früher mit warmem Wasser und Marmor behandelt, zur Krystallisation hingestellt, die erzeugten schwarzen Krystalle wieder in Weingeist oder Benzin gelöst, die Lösung filtrirt und krystallisirt. Zur völligen Reinigung werden die Krystalle mit Petroleum-Naphtha gewaschen und umkrystallisirt. Die Mutterlaugen, welche keine Krystalle mehr liefern, verdunstet man und hebt den Rückstand bis zur nächsten Operation auf.

Der Monobromcampher krystallisirt aus Weingeist in dünnen weissen oder farblosen Prismen und Nadeln; aus Petroleum-Benzin erhält man ihn in langen flachen, vollkommen durchsichtigen harten Prismen, bei raschem Anschiessen in glänzenden Schuppen. Er ist gänzlich unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Petroleum-Benzin. Unveränderlich an der Luft und am Sonnenlichte. Mit Wasser in einer Retorte gekocht, verflüchtigt er sich langsam und verdichtet sich im Halse zu feinen weissen Nadeln. Er riecht nicht stark, aber dauernd campherartig, etwas an den Borneocampher erinnernd; sein Geschmack erinnert ebenfalls an Campher, ist auch zugleich terpentinartig und kaum bitter. Er schmilzt bei 67° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 274°. Nach Swarts bildet er mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff ölige Verbindungen, welche nach einigem Erwärmen in weichen Schuppen anschiessen. Es ist dies wahrscheinlich die ölige Materie, welche in der ersten Mutterlauge verbleibt und die zu ihrer Zersetzung eine Temperatur von 260° bedarf; aber selbst dann ist diese Zersetzung keine vollständige, und Perkin fand, dass das in seinem Verfahren bei 274° erhaltene Product ein Pressen zwischen Druckpapier erforderte, um das Oel zu beseitigen. Vielleicht leisten längeres Halten in der Temperatur von 260° und Behandeln mit Kali die besten Dienste. Die Zersetzung dieser öligen Materie durch Licht und Luft erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\text{Ɵ}_{20}H_{15}Br\text{Ɵ}_2 + HBr = \text{Ɵ}_{20}H_{16}\text{Ɵ}_2 + 2\,Br.$$

Kocht man den Monobromcampher mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde in Salpetersäure, so wird er zersetzt und Bromsilber ausgeschieden. (Wittstein's Vrtljhrschr. **22.** 457.)

G. C. Wittstein, Ueber sogenannte *Zinnkapseln*. In neuerer Zeit findet man die Glasflaschen, in welchen Mineralwässer, Biere, Weine, Liqueure, Senfe etc. verkauft werden, an der Verschlussstelle, ausser mit Kork, Drath und Siegel häufig auch noch mit einer Hülle von dünnem Blech überkleidet, welche Zinn sein soll, aber, wie sich Vf. wiederholt überzeugt hat, diesen Namen nicht verdient, da sie reich an Blei ist, und zwar so reich, dass sie nicht einmal als bleihaltiges Zinn angesehen werden kann, sondern als *zinnhaltiges Blei* bezeichnet werden muss. Der Bleigehalt betrug in 6 Fällen mehr als 90 p. c. Es enthielt nämlich die Metallkapsel von einer Flasche

Champagner.	Liqueur.	Senf.	Mineralwasser.	Bier.	Bier.
90,13	91,33	92,4	93,1	94,2	99,4 p. c. Blei.

Obwohl die Kapseln mit dem Inhalte der Flasche nicht in directe Berührung kommen, so hält Vf. es doch für durchaus nachtheilig, solche bleireiche Materialien dazu zu benutzen. Sehr häufig nämlich kommt es vor, dass die Kapseln nicht gleich weggeworfen, sondern nach jedesmaligem Gebrauche des Inhaltes wieder über den Kork gestülpt werden, so dass das Metall mit den aussen an der Mündung der Flasche hängen gebliebenen Tropfen der Flüssigkeit in Berührung kommt. Da die meisten dieser Flüssigkeiten freie Säure enthalten, welche das Blei angreift, so muss sich um die Flaschenmündung eine Bleilösung bilden, welche beim nächsten Ausschenken mit in das Glas gespült wird und so in den Magen des Trinkenden gelangt. Es werden dadurch acutere Vergiftungen veranlasst, als durch anhaltendes Schnupfen von in bleihaltiger Zinnfolie aufbewahrtem Tabake oder durch anhaltenden Gebrauch bleihaltiger Haarfärbemittel. Vf. hat auch Gelegenheit gehabt, Zinnfolie, in welche Käse verpackt war, zu untersuchen, und dieselbe gleichfalls stark bleihaltig gefunden. Hier liegt die Gefahr einer Bleivergiftung ausser Zweifel, wenn die mit dem Metalle in unmittelbarer Berührung gewesene Käsefläche nicht in einer wenigstens messerrückendicken Schicht beseitigt, sondern mit verzehrt wird, denn diese Schicht enthält Blei in löslicher Form. (Pol. Jour. **208.** 341.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Fr. v. Kobell, Ueber den *Kjerulfin*, eine Mineralspecies von Bamble in Norwegen. Dieses Mineral kommt auf dem Landgute Havredal im Kirchspiele Bamble in Norwegen vor. Es hat folgende Eigenschaften: Es kommt derb vor mit unvollkommener fast nur bei Kerzenlicht bemerkbarer Spaltbarkeit nach zwei Richtungen, welche annähernd einen rechten Winkel zu bilden scheinen. Der Bruch ist uneben u. splittrig. Es ist fettglänzend (gleicht manchem Eläolith) von blassrother Farbe, in dünnen Stücken durchscheinend. Das spec. Gewicht ist 3,15, die Härte 4—5. Erwärmt zeigt es schwache Phosphorescenz mit weisslichem Schein. Vor dem Löthrohre schmilzt es ziemlich leicht, etwa 3., mit etwas Blasenwerfen zu einem kleinblasigen Email. Das feine Pulver wird von conc. Salzsäure in der Wärme leicht aufgelöst, etwas weniger leicht von Salpetersäure. Mit Schwefelsäure entwickelt es Flusssäure und scheidet beim Auflösen schwefels. Kalk ab. Die Analyse ergab:

Phosphorsäure	42,22	Fluor	4,78
Magnesia	37,00	Kieselerde	1,50
Kalkerde	7,56	Thonerde mit Eisenoxyd	5,40
Natron mit etwas Kali	1,56	Spur von Schwefelsäure	—

Der wesentliche Theil der Mischung ist mit Reduction von Kalk und Natron auf 100 Thle. berechnet: 46,62 Phosphorsäure, 40,86 Magnesia, 5,96 Calcium, 1,28 Natrium u. 5,28 Fluor, woraus sich die Formel $2(3MgO,PO_5) + CaFl$ ergiebt, ein kleiner Theil von Ca ist durch Na vertreten. Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung würde sein: 47,17 Phosphorsäure, 39,88 Magnesia, 6,64 Calcium, 6,31 Fluor. Wittstein, welcher das Mineral gleichfalls analysirte, ist zu einer ähnlichen Formel gelangt. — Der Kjerulfin steht in der Mischung dem Wagnerit sehr nahe, doch enthält dieser mehr Fluor und kein oder sehr wenig Calcium. Die salzsaure etwas concentrirte Lösung des Kjerulfin giebt mit Schwefelsäure sogleich ein starkes krystallinisches Präcipitat von Gyps, während von Wagnerit kein oder erst nach einiger Zeit ein Präcipitat erfolgt. (Wittstein's Vrtljhrschr. **22.** 448.)

8. Technische Chemie.

Br. Terne, Eine ergiebige *Quelle für Ammoniaksalze.* In den grossen Schweineschlächtereien Chikagos, in denen täglich 25—30,000 Schweine geschlachtet werden, fallen eine Menge Fleischtheile ab, für die kein Verkauf vorhanden ist (Lunge, Leber, Eingeweide etc.) und die man deshalb nur auf Fett verarbeitet. Man kocht dieselben in grossen eisernen Kesseln bei 3—4 Atmosphäre Ueberdruck aus, das Fett steigt nach oben u. unter demselben befindet sich eine Flüssigkeit, welche reich an Ammoniaksalzen ist. Vf. erhielt daraus bis 5 und 8 Grm. Salmiak per Liter. Hieraus ergiebt sich, dass diese sogenannten Tank-Wasser eine nicht zu unterschätzende Quelle für Ammoniaksalze sind. (Pol. Jour. **208.** 386.)

Fr. Sebor, *Spodiumerzeugung* mit Verwerthung der Nebenproducte. Patentirt. Die Erzeugung der Knochenkohle geschieht noch meist in gusseisernen oder thönernen Töpfen, die eine enorme Regie erheischen, abgesehen davon, dass die werthvollen Ammoniakverbindungen in die Luft gehen u die Umgegend verpesten. Daher erscheint die Einführung einer Methode rationeller, welche die Auffangung der Nebenproducte ermöglicht. Diese fallen je nach der Qualität der Knochen verschieden aus. Compactere, d. i. Kernknochen, liefern mehr u. bessere Knochenkohle, dagegen weniger Ammoniak, Oel u. Gas; leichtere Knochen dagegen schlechtere Knochenkohle, mehr Ammoniak u. Gas. Vf. macht hierüber

folgende Angaben: a. Von 9000 Pfd. Pferdeknochen wurden erhalten 4980 Pfd. Knochenkohle u. 1380 Quart ammoniakalische Flüssigkeit von 1,011 spec. Gew. — b. 69,50 Ctr. vollkommen getrocknete Rindskopfknochen gaben 40,00 Centner Knochenkohle, 145 Pfd. rohes Oel; das gewonnene ammoniakalische Wasser, mit Salzsäure neutralisirt, wovon 583 Pfd. verbraucht wurden, lieferte 275 Pfd. weissen krystallisirten Salmiak, (Stimmen). — c. 250 Kil. Horn gaben 75 Kil. Kohle, 125 Kil. Auflösung des kohlensauren Ammoniaks von 12 bis 15° B. und 40 Kil. Thieröl, (Dumas). — Aus der Differenz der gewonnenen Producte, als Knochenkohle + Oel + ammoniakalisches Wasser, und der angewendeten Knochenmengen kann die erzeugte Gasmenge leicht approximativ berechnet werden und beträgt 10—20 Gewichtsprocente; seine Qualität gleicht bei fetteren Knochen nahezu jener des Oelgases.

Um die Producte der trockenen Destillation der Knochen entweder zu gewinnen, oder wegen des unangenehmen Geruches zu verbrennen, wurden mit mehr oder weniger Erfolg verschiedene Oefen construirt und wieder verworfen. So werden z. B. in England meist Retortenöfen mit gusseisernen Retorten angewandt, die ammoniakalischen Producte aufgefangen und die Gase verbrannt. Der Knochenbrennofen von Gits und du Rieux zeichnet sich durch viele Vorzüge aus, ob zwar sich gegen seine Absorptionsmethode des Ammoniaks durch Schwefelsäure und Saugen der Gase mittels der Luftpumpe viel einwenden liesse. 1. Ist der Betrieb einer Luftpumpe mit pecuniären Auslagen verbunden; 2. dürfte ein Weissbrennen der Knochen oft vorkommen, denn die Menge der sich entwickelnden Gase entzieht sich jeder Berechnung; z. B. entwickelt sich beim gleichmässigen Gange der Luftpumpe nur etwas weniger Gas in den Retorten, so saugt die Pumpe atmosphärische Luft ein, welchen Uebelstand man erst an dem abgezogenen, theils grau, theils weiss gebrannten Spodium bemerkt. Die Spodiumöfen von Poduska sind ein bedeutender Fortschritt gegenüber den Topföfen, gewähren jedoch keine Vortheile in Bezug auf die Wiedergewinnung der Ammoniakproducte. Die Anwendung der Thonretorten ist sehr rationell, liefert eine schöne Knochenkohle und die Regieauslauge für Kohle und der Ersatz der unbrauchbar gewordenen Retorten ist im Verhältnisse zu den alten Flammöfen mit Töpfen um $^2/_3$ geringer. Bereits vor 6 Jahren versuchte Vf. eine rationelle Verwerthung dieser Nebenproducte der Knochendestillation durchzuführen, was ihm auch nach Ueberwindung vieler Schwierigkeiten der technischen Durchführung derart gelang, dass in Oesterreich bereits nicht nur die meisten Spodiumfabriken dieses Verfahren adoptirt, sondern auch sehr viele Zuckerfabriken dasselbe eingeführt haben. Von nicht geringer Wichtigkeit ist diese Angelegenheit für Zuckerfabriken, welche mit Gasanstalten verbunden sind. Die Vortheile, die dem Zuckerindustriellen hierdurch geboten werden, sind: 1. ein tadelloses unverfälschtes Spodium, wie er selbes im Handel zu beziehen selten die Gelegenheit haben wird; 2. die Gewinnung von Leuchtgas von ausgezeichneter Qualität, da dasselbe meist aus Oelgas besteht; 3. die Gewinnung von kohlens. Ammon, welches entweder auf ein anderes Ammoniaksalz oder Salmiakgeist verarbeitet oder als ein sehr werthvolles Düngungsmaterial in der Form von schwefels. Ammoniak in eigener Oekonomie verwerthet werden kann. Hierauf folgen mehrere günstige Beurtheilungen des Verfahrens. (Pol. J. **208**. 350.)

Betrachtungen über die Wirkungsweise der ungeformten Fermente,

von

Dr. G. Hüfner.

Wenn wir im chemischen Laboratorium irgend einen zusammengesetzten Körper in seine näheren Bestandtheile zerlegen wollen, so gelingt uns dies nicht immer durch blosse Anwendung unserer gewöhnlichen, sogenannten starken Reagentien, der starken Säuren oder der ätzenden Alkalien etc.; wir bedürfen dazu meist noch einer höheren Temperatur, oft auch noch eines höheren Druckes, als die gewöhnlichen sind.

Es fragt sich zunächst: was bezwecken wir mit der Anwendung einer höheren Temperatur?

Je höher wir einen Köper erhitzen, in um so grössere Spannung gerathen seine kleinsten Theilchen. Nicht allein die Lichtäthertheilchen, welche zwischen allen materiellen Molekülen u. Atomen vertheilt sind, erlangen eine grössere Schwingungsgeschwindigkeit, sondern diese Erhöhung der Schwingungsgeschwindigkeit überträgt sich von den imponderabeln Atomen auch auf die Moleküle des ponderabeln Körpers

selbst. Die Excurvationen ihrer Schwingungsbahn werden grössere u. grössere; die einzelnen Moleküle brauchen hierzu mehr Raum, sie rücken weiter von einander. Das mechanische Gefüge des Körpers ist also gelockert; denn ein Theil der Cohäsion, d. i. der Gravitationskraft zwischen den einzelnen Molekülen, ist durch die erhöhte Intensität ihrer Wärmeschwingungen paralysirt. Je weiter und je höher man diese Erwärmung treibt, um so weniger halten sich diese vibrirenden Moleküle noch an ihre alten Gleichgewichtslagen gebunden: der Körper wird erst flüssig, und wenn die Cohäsion ganz überwunden ist, auch gasförmig.

Bei diesem Vorgange nun, wie wir ihn uns jetzt vorgestellt haben, als ablaufend an den gleichartigen Molekülen eines chemisch zusammengesetzten Körpers, bleiben aber diese Moleküle, d. h. die kleinsten aus chemisch differenten Atomen zusammengesetzten Systeme, in ihrem Baue gleichfalls nicht unerschüttert. Nicht blos das ganze Molekül, das ganze complicirte System, vollführt seine Wärmeschwingungen als Ganzes; auch selbst jedes einzelne Atom, das sich am Baue des Moleküls betheiligt, empfängt mannigfache Anregung für sich, um seine eigene Gleichgewichtslage zu schwingen, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche mit wachsender Temperatur ebenfalls zunimmt.

Jede Steigerung der Intensität dieser Einzelschwingungen der Atome wird nun natürlich den Zusammenhalt des ganzen Moleküls immer mehr gefährden. Wie durch eine allmälige Steigerung der Intensität der Molecularschwingungen erst das mechanische Gefüge des ganzen Körpers, so lockert sich unter dem Einflusse der Wärme nach und nach auch das chemische Gefüge der einzelnen Moleküle.

Auch die einzelnen Atome haben das Bestreben, sich frei und unabhängig von einander zu bewegen; dasselbe wird mit steigender Temperatur grösser und grösser, zuletzt selbst grösser als die chemische Kraft, die eines an das andere bindet, und dann ist auch die chemische Verbindung der Atome innerhalb des Moleküls gelöst, das Molekül selbst zerstört*. Dies ist im Allgemeinen diejenige Wärmewirkung, durch welche jene grosse Reihe chemischer Zersetzungserscheinungen bedingt wird, die man in neuerer Zeit mit dem Namen der „*Dissociations-Erscheinungen*“ belegt hat.

Die Menge Wärme nun, welche dazu gehört oder gerade hinreicht, um z. B. das Wassermolekül zu zerstören, es in das Sauerstoffatom und die beiden Wasserstoffatome aus einander zu reissen, ist bekannt. Sie wird natürlich um ein Minimum grösser sein, als diejenige Wärmemenge, welche bei der Vereinigung jener chemisch differenten Atome entstand. Wenn $^8/_9$ Grm. Sauerstoff und $^1/_9$ Grm. Wasserstoff an einander prallen und sich vereinigen, so entsteht infolge dieses Aneinanderprallens eine Wärmemenge, gross genug, um 3850 Grm. Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen. Eine gerade so grosse Wärmemenge, 1 Grm. Wasser von 0^0 zugeführt, muss also auch hinreichen, um der chemischen Kraft, mit welcher beide Körper, Wasserstoff u. Sauerstoff, in jenem Gramm Wasser an einander haften, das Gleichgewicht zu halten; und schon ein Minimum Wärme mehr muss genügen, das eine Gramm Wasser in $^8/_9$ Grm. Sauerstoff und $^1/_9$ Grm. Wasserstoff wieder zu zerlegen. Um ferner 1 Grm. Kohlensäure zu zerlegen in Kohle und Sauerstoff, bedürfte es einer wenig grösseren Wärmemenge, als nöthig wäre, um 2370 Grm. Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen. Es bedürfte also zur Leistung dieser Arbeit einer bedeutend geringeren Wärmezufuhr, als zur Leistung der im 1. Beispiel angenommenen.

Kennten wir alle einzelnen chemischen Kräfte, mit denen die verschiedensten ungleichartigen Atome oder Atomgruppen an einander haften, sowie dies bereit in

---

* An ein allmäliges Auseinanderrücken der Atome im Moleküle, also an eine Vergrösserung des Molecularvolumens unter dem Einflusse der Wärme, ist aber nicht zu denken. Dagegen spricht die Gleichheit der specifischen Wärme, welche gleiche Volumina der 3 vollkommenen Gase (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff) zeigen. (A. Naumann, Grundriss der Thermochemie, Braunschweig, 1869. 40.)

den angeführten 2 Beispielen der Fall ist, und wären wir auf der anderen Seite im Stande, die einzelnen jenen verschiedenen Kraftwerthen äquivalenten Wärmemengen so fein abzumessen oder so genau zu beschaffen, wie wir sie brauchten, so müsste es uns auch möglich sein, jedes beliebige complicirte Molekül, das wir nur wollten, durch blosse Anwendung von Wärme von unten auf der Reihe nach in seine verschiedenen, mit verschiedener Kraft an einanderhängenden, Atome zu zerlegen. Und die Frage: was bezwecken wir bei unseren Zersetzungsversuchen mit der Anwendung einer höheren Temperatur? wäre hiernach bereits erledigt?

In der That, insofern das Gesagte als Beweis dafür dienen kann, dass wir in der Wärme eine Kraft besitzen, deren Stärke wir beliebig abstufen, die wir bald als mildeste, bald als heftigste Gegnerin im Kampfe gegen die Affinität verwerthen können, müssen wir bejahend antworten.

Eine andere Frage aber ist es, ob wir auch in allen Fällen die Zersetzung, welche wir gerade wünschen, durch hohe Temperaturgrade erreichen können.

Abgesehen davon, dass uns hohe Temperaturen meist gar nicht in dem erforderlichen Maasse zu Gebote stehen, ist es auch bei Vornahme chemischer Zersetzungen nur selten unsere Absicht, ein gegebenes Molekül in seine einzelnen Atome zu zerlegen. Vielmehr haben wir es, besonders in der organischen Chemie, meist mit ausserordentlich complicirten Körpern zu thun, mit Molekülen, die wiederum aus verschiedenen kleineren, compacten, aber chemisch ungleichartigen Atomgruppen zusammengesetzt sind, u. uns kommt es gerade darauf an, nur diese kleineren Atomgruppen, die „näheren Bestandtheile", nicht die einzelnen Atome, für sich zu erhalten und zu studiren.

Dürfen wir hoffen, dass es gelingen werde, durch blosse Anwendung von Wärme eben zunächst nur diese einzelnen Atomgruppen des grösseren Moleküls glatt von einander zu isoliren?

Eine ganze Reihe von Erfahrungen an zusammengesetzten Körpern spricht dagegen. Gerade das chemische Gleichgewicht innerhalb des Moleküls vieler, namentlich organischer Substanzen, ist so labil, dass bei höherer Erwärmung derselben viel eher eine Lösung der chemischen Bande, als eine Lockerung ihres mechanischen Gefüges, eine Aenderung ihres Aggregatzustandes, eintritt. Die durch Wärme bedingte Disgregationsvermehrung fester chemisch zusammengesetzter Massen folgt durchaus nicht einem Gesetze, wonach der Zerfall jener erst langsam von den grösseren zu den kleineren und dann zu immer kleineren Massetheilchen vorwärts schritte. Man wird z. B. Körper, wie Harnsäure, Eiweiss, Amylon etc. durch Erhitzen niemals zum Schmelzen bringen. Dieselben fangen vielmehr frühzeitig an sich zu bräunen und zu schwärzen, zum Zeichen, dass sich Kohlenstoff aus seiner Verbindung ausscheidet, lange bevor die zugeführte Wärme gross genug geworden, die Cohäsion der grösseren Massetheilchen u. der einzelnen gleichartigen Moleküle zu überwinden. Das Gleiche ist der Fall bei einigen unorganischen u. organischen Salzen. Der kohlensaure Kalk verliert beim Glühen in kohlensäurearmer Luft wohl nach und nach sämmtliche Kohlensäure, wird aber dabei nicht flüssig. Essigsaurer Kalk hinwiederum lässt bei vorsichtiger Erhitzung nicht sogleich allen Kohlenstoff der organischen Säure fahren. Aus Acetyl und Methyl bildet sich flüchtiges Aceton, und im Rückstande bleibt kohlensaurer Kalk; aber auch dieser Vorgang läuft ab, ohne dass es zum Schmelzen kommt.

Um die Anwendung excessiver Temperaturen zu umgehen, u. um ferner unerwünschten Zersetzungen (wie bei der „trockenen Destillation") vorzubeugen, d. h. um Umlagerungen u. Verbindungen der Atome des erhitzten Moleküls zu verhüten, die das Bild vom früheren Baue desselben trüben könnten, bedienen wir uns bei unseren Versuchen meist einer Combination mehrerer Kräfte; wir bringen den Körper in Lösung und fügen zur lebendigen Kraft der durch Wärme gesteigerten Molecular- und Atomenbewegung noch den Zug einer oder mehrerer fremder chemischer Affini-

täten, der Schwefelsäure, des Chlors oder Broms, des nascirenden Wasser- oder Sauerstoffs und anderer. Wir hegen dabei die Hoffnung, dass unsere Ansicht über die Art der näheren Bestandtheile eines Moleküls um so sicherer gestützt werde, je mehr und je verschiedenartigere Modificationen unseres Zersetzungsverfahrens auf einerlei Gruppirung schliessen lassen.

Wie complicirt aber auf solche Weise auch der scheinbar einfachste Zersetzungsvorgang wird, zeige ein Beispiel:

Wenn man Hippursäure mit Säuren oder auch mit ätzenden Alkalien kocht, so spaltet sich bekanntlich Glykokoll ab, und der Rest wird in Benzoësäure verwandelt. Diese Spaltung geschieht aber auf Kosten mit anwesenden Wassers:

$$C_6H_4(CH_2.H_2N.CO.)COOH + H_2O = (CH_2.H_2N.)COOH + C_6H_5COOH$$

und zwar auf folgende Weise: Eine gewisse Quantität Wärme, w', plus der Affinität der Salzsäure zum Ammoniakreste im Glykokoll, c, sind grösser, als die Affinität b, mit welcher das Glykokollradical an den Benzolkern gefesselt war, also:

$$w' + c > b.$$

Zugleich überwand aber eine andere Quantität Wärme, w'', im Vereine mit dem Bestreben des Carbonyls im Glykokoll, seine einzige noch freie Affinität zu sättigen, g, und im Vereine mit demselben Bestreben der isolirten aromatischen Gruppe, die in ihr frei gewordene Affinität zu sättigen, a, diese 3 Kräfte zusammen überwanden die Affinität zwischen 1 Atom Sauerstoff u. 1 Atom Wasserstoff im Wassermoleküle, m, dergestalt, dass der abgespaltene Wasserstoff H die Lücke im Phenyl, der zurückbleibende Wasserrest OH die Lücke im Glykokollradicale ausfüllt und dort als „Säurewasserrest" fungirt. Also:

$$w'' + g + a > m;$$

oder beide zusammen

$$w' + w'' + c + g + a > b + m.$$

Die Werthe w' und w'' sind aber selbst nichts als Summen, nämlich die Summen der lebendigen Kräfte, welche allen Atomgruppen und Atomen, die am Processe betheiligt sind, durch Erwärmung ertheilt wurden.

Es fragt sich nun: Welcher Mittel bedient sich der Organismus zu seinen Zersetzungen, zu Zersetzungen, die offenbar so glatt und so elegant verlaufen? Wir sehen ihn weder agiren mit hohen Temperaturen, noch mit den heftigen Affinitäten, deren wir uns in unseren Laboratorien bedienen*. Nascirender Sauerstoff scheint die stärkste der uns bekannten chemischen Kräfte zu sein, welche bei thierisch-chemischen Processen thätig sind.

Wohl bringt der Organismus die Körper, die er zersetzen, deren Atomlagerung wenigstens er ändern will, auch erst in Lösung; und da die Classe von organischen Körpern, an denen die Chemie des Organismus ihre Kunst versucht, in Wasser selten, meist nur in verdünnten Alkalien oder in schwachen Säuren löslich ist, so bedient er sich in der Regel auch ihrer, und zwar abwechselnd bald der Säuren, bald der Alkalien als Lösungsmittel. Man erinnere sich an die saure Reaction des Magensaftes, an die Alkalescenz des pankreatischen Secretes und an die schwach alkalische Reaction des frischen Blutes.

Allein, wodurch ersetzt er unsere hohen Temperaturen?

Abwechselnd hohe und niedrige Temperaturen würden den Fortbestand des lebendigen Organismus sogleich gefährden, sie würden den ruhigen, gleichmässigen Gang aller Processe, sie würden das gleichmässige Wohlbefinden des Individuums zerstören. Hohe Temperaturen würden vor Allem auch zu kostspielig werden wegen des ungeheuren Bedarfes an heizendem Materiale.

Was wir mit der Anwendung höherer Temperaturen im Laboratorium bezweckten, war ja nur die Lockerung im chemischen Baue complicirterer Moleküle die theilweise oder gänzliche Paralysirung, wenn nicht aller, so doch einzelner chemischer Affinitäten.

Nun, Wärme, als eine Art der Bewegung, repräsentirt uns eine Kraft. Für jede bestimmte Wärmemenge giebt es aber ein Kraftäquivalent in anderer Form, ein

* Siehe C. Ludwig, Rede beim Beginne der Vorlesungen in der neuen physiolog. Anstalt zu Leipzig. 1869. S. 6.

mechanisches, ein chemisches, ein elektrisches (?)!, welches zweckmässig verwandt den gleichen Effect wie jene Wärmemenge hervorbringt.

Wir können uns also auch denken, dass eine andere Kraftform von bestimmter Grösse nicht minder jene Lockerung im chemischen Baue eines gewissen Moleküls, oder insofern, namentlich im flüssigen Zustande, der innere Verband in vielen Molekülen vielleicht schon an sich ein loserer ist*, jene völlige Auseinanderreissung des ganzen Moleküls zu Stande bringen wird, als die von uns beliebte Wärme.

Wir können uns z. B. einen Körper denken, der, in die Nähe jenes zu zersetzenden Moleküles gebracht, in Folge seiner chemischen, resp. elektrischen Qualität, eine solche theils anziehende (auf die einen), theils abstossende (auf die anderen) Wirkung auf einzelne Atome oder Atomgruppen des Moleküles ausübt, dass plötzlich in diesem Moleküle ein ebenso grosses Bestreben jener Atome oder Atomgruppen sich von einander zu entfernen, eine eben solche theilweise oder gänzliche Paralysirung einzelner Affinitäten eintritt, wie unter dem Einflusse bis zu einem gewissen Grade erhöhter Wärme.

Es lässt sich aber auch weiter denken, dass ein solcher Körper ganz unangegriffen bleibt, während das Molekül, auf das er seine Wirkung äussert, zerfällt oder während sich wenigstens die Atomengruppirung innerhalb dieses Moleküles den neuen Resultirenden gemäss verändert. Und es widerspricht ferner unseren physikalischen Anschauungen eine solche Annahme nicht, wonach ein dergestalt wirkender Körper eine scheinbar unbegrenzte Arbeit leisten, wonach er fort und fort auf immer neue derartige Moleküle seine zersetzende Wirkung äussern kann, wenn er nur durch irgend eine Veranlassung mit immer neuen Molekülen der zersetzbaren Substanz in Berührung kommt.

Fragt man, ob es unter den verschiedenen Zersetzungserscheinungen, die man im Laboratorium beobachten kann, auch solche giebt, welche auf die eigenthümliche Wirkung derartig beschaffener Körper, wie des soeben beschriebenen, zurückführbar sind, so lassen sich unschwer Beispiele auffinden. Am bekanntesten ist die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch Braunstein und durch Platinmohr.

Von diesem Vorgange giebt Bunsen in seinen „Gasometrischen Methoden" (S. 267) da, wo er von den Verbrennungserscheinungen der Gase spricht, eine klare Umschreibung. Bunsen hatte bekanntlich gefunden, „dass die Entzündungstemperatur eines Gasgemisches je nach der substantiellen Natur der vorhandenen, nicht selbst an der chemischen Verbindung theilnehmenden Gemengtheile veränderlich ist," und hieraus gefolgert, „dass die chemische Verwandtschaft die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Bereiche der chemischen Action vorhandenen Molekülen ausgeübt werden, mögen diese Moleküle an den chemischen Verbindungen theilnehmen oder nicht." — „Man kann," fährt er nun weiter fort, „nach diesen Vorgängen nicht daran zweifeln, dass die sogen. katalytischen Zersetzungen auf denselben Gründen beruhen, und dass sie, weit entfernt, etwas Auffallendes an sich zu tragen, nur einfache Aeusserungen der gewöhnlichen Verwandtschaft sind. Wie die in der Anziehungssphäre von Kohlensäureatomen bei einer gewissen Temperatur noch nicht verbindbaren Knallgasmoleküle bei derselben Temperatur unter sonst völlig gleichen Umständen in der Anziehungssphäre von Sauerstoffatomen verbindungsfähig werden, ebenso sind die Elemente des Wasserstoffsuperoxydes in der Anziehungssphäre von Wasseratomen, nicht aber in der Anziehungssphäre von Braunstein- oder Platinatomen verbindbar. Und so kann ebenso wenig der Umstand, dass eine kleine Menge Platin eine unbegrenzte Menge Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen vermag, irgend befremdend erscheinen, denn wo ein Stück Platin Wasserstoffsuperoxyd berührt, schwächt es in der zunächst angrenzenden Schicht die Verwandtschaft so sehr, dass das Superoxyd in dieser Schicht und zwar nur in dieser zu Wasser u. Sauerstoff zerfällt. Damit ist die chemische Wirkung des Platins erschöpft; erst wenn die gebildeten Zersetzungsproducte durch fremde Kräfte, durch Schwere, durch Capillarität, durch Expansivkraft etc. entfernt u. durch diese fremden Kräfte andere Wasserstoffsuperoxydtheile an die Platinoberfläche gebracht sind, wiederholt sich der anfängliche Zersetzungsprocess. Man sieht daher, dass die katalysirende Kraft, welche vom Braunstein oder Platin ausgeht, nicht eine unbegrenzte Arbeit leistet, sondern dass für die letztere eine äquivalente Arbeitsgrösse verschwindet, gerade wie bei der Hebung einer Last mit dem sinkenden Gewichte eine der geleisteten Arbeit äquivalente Arbeitsgrösse verbraucht wird."

Kehren wir jetzt noch einmal zu Bunsen's Beobachtung zurück, dass eine chemische Verbindung (CO_2) noch eine Wirkung auf freie Moleküle ausser ihr ausüben kann ($O_2 + 2H_2$), auch wenn wir annehmen müssen, dass in dieser Verbindung bereits ein vollständiger Ausgleich der chemischen Affinitäten Statt gefunden, welche den einzelnen Gliedern der Verbindung eigen sind. Jene Beobachtung lässt sich nämlich auch noch mit einigen anderen unter einerlei Gesichtspunkt bringen. Vielleicht

---

* Clausius: Ueber die Elektricitätsleistung in Elektrolyten. Pogg. Ann. 101. 348.

gelingt es, indem wir so den subtilsten Andeutungen über das Wesen der chemischen Verwandtschaft nachspüren, auch in das Wesen der uns speciell hier interessirenden Vorgänge einen klareren Einblick zu gewinnen. Bei Gelegenheit seiner „Untersuchungen über Flüssigkeitsketten" fand J. WORM MÜLLER*, dass eine elektrische Spannung zwischen 2 Flüssigkeiten auch dann noch eintritt, wenn die eine ein neutrales Salz, die andere einen der Constituenten dieses Salzes gelöst enthält; dass also z. B. das gebundene Natron im schwefelsauren Natron noch einmal in Wechselwirkung treten kann mit freier Schwefelsäure, und umgekehrt ebenso die gebundene Schwefelsäure des schwefelsauren Natrons auf der einen Seite mit freiem Natron auf der anderen. Diese Grösse der Spannung ist in beiden Fällen gleich; so dass WORM MÜLLER zu dem Schlusse gelangt: „zur Bildung der chemischen Verbindung NaΘ und SO_3 werden von beiden Constituenten (NaΘ u. $SΘ_3$) ganz dieselben Bruchtheile der denselben im freien Zustande immanenten Kräfte verbraucht, so dass ganz dieselben Bruchtheile für die elektrische Wirkung übrig bleiben; weder der eine noch der andere Constituent prädominirt in der chemischen Verbindung $NaΘSΘ_3$".

Betrachten wir den Fall, welchen BUNSEN beobachtete, genauer, so scheint er zu derselben Classe von Erscheinungen zu gehören, wie der soeben erwähnte. Wie hier das gebundene Natron des neutralen schwefelsauren Natrons immer noch eine schwache Einwirkung zeigt auf die freie Schwefelsäure und umgekehrt die schon gebundene Schwefelsäure desselben Salzes auf das freie Natron, so übt dort der Kohlenstoff der gasförmigen Kohlensäure, dessen 4 Affinitäten bereits durch Sauerstoff gesättigt sind, immer noch einen wirksamen Einfluss aus auf den freien Sauerstoff und Wasserstoff der Umgebung. Damit soll aber durchaus nicht behauptet werden, dass auch die eigenthümliche Art der fortwirkenden Kräfte in beiden Fällen dieselbe sei; die bemerkenswerthe Uebereinstimmung zwischen den 2 Erscheinungen besteht nur darin, dass überhaupt noch eine Wirkung sichtbar ist, nachdem die eigentlich chemische Arbeit zweier Atome oder Moleküle bereits gethan, d. h. wenn die chemischen Kräfte derselben durch Herstellung einer ganz neutralen oder gesättigten Verbindung bereits verbraucht scheinen. — So ist es ferner bekanntlich für den Widerstand, welchen das ein Wasserstoffatom im Benzol ersetzende Chloratom der Verdrängung durch ein anderes Atom, z. B. wiederum Wasserstoffatom oder durch eine ganze Atomgruppe, ΘH, entgegengesetzt, nicht gleichgültig, ob noch ein zweites u. drittes Chloratom, oder ob 1, 2 oder 3 Nitrogruppen ($NΘ_2$) gleichzeitig im selben Molekül die Stellen von Wasserstoffatomen einnehmen.

Und es ist für die theilweise Oxydirbarkeit des substituirenden Amids von nicht geringer Bedeutung, ob es sich in unmittelbarer Nachbarschaft schon halb verbrannten Kohlenstoffes (ϴΘ), oder einer noch intacten Kohlenwasserstoffverbindung befindet. Es übt vielmehr jedes dieser Atome oder jede dieser Gruppen auf seine, resp. ihre Nachbarschaft noch einen bannenden Einfluss aus, wenn wir längst wähnen, dass sämmtliche, den einzelnen Atomen innewohnenden Kräfte durch passende Sättigung aller vorhandenen „Affinitäten" vollständig unschädlich gemacht sind.

Welcher Art nun aber dieser Einfluss sein mag, wie man ihn benennen soll, ob man jene Erscheinungen als Wirkungen elektrischer Kräfte, oder ob man sie in der That alle nur als einfache Aeusserungen der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft zu bezeichnen habe, das zu sagen wird von den Fortschritten abhängen, welche die Wissenschaft in der Elektrochemie, d. h. auf jenem dunklen Grenzgebiete zu machen hofft, wo elektrische und chemische Erscheinungen noch so innig und kaum trennbar in einander greifen.

Geht der paralysirende Einfluss, welchen der eine Körper auf die gegenseitige Affinität zweier bestimmter Glieder eines anderen Moleküls ausübt, sogar so weit,

---

* J. WORM MÜLLER, fortgesetzte Untersuchungen über Flüssigkeitsketten, Pogg. Ann. 140, 401

dass dabei die Existenz des letzteren unmöglich wird, so nennt man den Vorgang eben einen *katalytischen Process*, und die Kraft allgemein, ohne zu untersuchen wess Ursprunges sie sei, eine *katalytische Kraft.* Zu bemerken ist immer, dass der Effect nicht Folge einfacher oder doppelter Wahlverwandtschaft (sonst müsste der katalysirende Körper an einer neuen Verbindung Theil nehmen) ist, sondern dass die katalysirende Kraft von einem Körper ausgeht, der sich substantiell während und infolge des ganzen Actes in keiner Weise verändert.

Der lebende Organismus nun, der die hohen Temperaturen entbehren muss, ebenso wie die concentrirte Schwefelsäure und andere ähnliche Agentien, bedient sich in der That bei seinen Zersetzungsprocessen solcher Körper und diese Körper sind die „*Fermente*".

Die Fermente sind selbst complicirte Moleküle, über deren Moleculargewicht u. Bau wir aber noch nicht im Geringsten, selbst in keinem einzigen Falle, durch die chemische Untersuchung unterrichtet sind. Wie aber ihr eigenes Molekül, so ist auch das Bild der durch sie hervorgerufenen chemischen Zersetzungen in den meisten Fällen ein complicirteres, als in dem Beispiele vom Platinmohr oder Braunstein, welche nur Wasserstoffsuperoxyd zerlegen. Im letzteren Falle wird durch die Thätigkeit der katalytischen Kraft immer nur 1 Molekül gespalten, dasselbe zerfällt in 1 Molekül Wasser und 1 Atom Sauerstoff. Bei der Wirkung organischer Fermente dagegen sind es oft 2 chemisch verschiedene Moleküle, welche gleichzeitig in einzelne Atome und kleinere Gruppen zerfallen; aber diese Atome und Atomgruppen bleiben dann nicht getrennt, sondern lagern sich sofort zu neuen Molekülen an einander, zu Molekülen, deren chemischer Bau durch keine Wechselwirkung mit dem Fermente gefährdet ist.

Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass, wenn der lebendige Organismus die Aufgabe hat, lediglich mit Benutzung von Fermenten die verschiedenartigsten Zersetzungen zu vollbringen, er sich zu diesen verschiedenartigen Zersetzungen verschiedener Fermente bedienen wird. Denn welche Vorstellungen über das Wesen der Fermentwirkung man immer hegen möge, stets wird man zugeben müssen, dass unter den Bedingungen für das Zustandekommen chemischer Effecte, wie für dasjenige elektrischer Spannungen, die besondere Qualität der in Wechselwirkung tretenden Körper die wichtigste Rolle spielt. Bei complicirteren Molekülen tritt, wie jeder Chemiker weiss, zur Qualität der elementaren Atome noch die Art ihrer Anordnung und gesonderten Gruppirung. Allgemein ausgedrückt ist also die Grösse der Wechselwirkung der complicirten Moleküle immer an eine bestimmte Qualität und Anordnung ihrer beiderseitigen Bestandtheile geknüpft. Niemals tritt ein einzelnes Molekül mit einer ganzen Reihe verschiedener in gleich wirksame Beziehung; und vermag es durch besondere Wechselwirkung gerade das eine zu zerlegen, so ist es indifferent oder machtlos gegenüber dem Baue der ganzen Reihe der anderen.

In der That besitzen die Organismen für die vielgestalteten Zwecke ihrer chemischen Arbeit eine Auswahl von Fermenten. Der Thierkörper benutzt besondere Fermente für die mannigfache Bearbeitung der Kohlehydrate, andere für die Zerlegung der Eiweisskörper. Wiederum anderer bedient sich die Pflanze, entweder zur Verwandlung der Stärke in Dextrin oder zur Spaltung der Glykoside.

Sehen wir nun aber, in wie weit das Wesen u. die Wirkungsweise der Fermente auch noch in den anderen u. zwar wichtigsten Punkten dem Bilde entsprechen, das wir uns vorhin von der Wirksamkeit mit katalytischen Kräften begabter Körper entworfen haben.

Als wesentliche Merkmale wurden folgende hingestellt:

1. Sie müssen durch ihre Leistungen das Zusammenwirken heftiger chemischer Affinitäten mit hohen Temperaturen ersetzen;

2. Sie dürfen während und infolge ihrer Thätigkeit keinerlei substantielle Veränderung erleiden; vielmehr sollen sie ins Unbegrenzte leistungsfähig bleiben, wenn

ihnen nur durch irgend eine Veranlassung immer neue Objecte für ihre Wirkung geboten werden.

Um zugleich zu zeigen, in welcher glänzenden u. für die Zwecke des lebendigen Organismus unübertrefflichen Weise Seitens der Fermente zunächst der ersten dieser Forderungen genügt wird, kehren wir jetzt wieder zum Chemiker ins Laboratorium zurück und lassen ihn noch einmal Hippursäure zersetzen. Wir sahen schon, dass eine Zerlegung derselben in Glykokoll und Benzoësäure durch Kochen mit einer starken Mineralsäure oder mit einem ätzenden Alkali nicht vor sich gehen kann, ohne eine gleichzeitige Zerlegung mitanwesenden Wassers. Wenn wir uns in der organischen Chemie nur wenig weiter umsehen, so werden wir ein solches Hereinziehen von Wassermolekülen in den Zersetzungsprocess grösserer organischer Moleküle noch vielfach gewahren; und zwar ist nicht immer die Gegenwart von Säuren zu solchen Processen nothwendig; Alkalien können den gleichen Dienst verrichten. Wenn wir z. B. die Glykocholsäure zerspalten wollen in Glykokoll und Cholalsäure oder die Taurocholsäure in Taurin und Cholalsäure, so ist das ebenso gut möglich durch längeres Kochen mit Alkalien, wie durch Kochen mit Säuren. Allein wir sehen eben auch hier, dass zum Freiwerden jener Spaltproducte noch eine Wasserzersetzung nothwendig ist. 1 Molekül Wasser muss dabei jederzeit zerspalten werden in 1 Atom Wasserstoff und 1 Wasserrest ΘH. Das erstere füllt die Lücke im Hauptmoleküle, während der Wasserrest sich mit dem herausgerissenen Seitengliede zu einem neuen Moleküle vereinigt. So ist nun auch nichts wahrscheinlicher, als dass bei der Zersetzung von Eiweiss oder Hornspänen in Leucin, Tyrosin und noch andere unbekannte Producte Wassermoleküle in Mitleidenschaft gezogen und deren ungleiche Glieder in der angedeuteten Weise verwandt werden.

Betrachten wir jetzt die Leistungen einiger Fermente. Wenn das *Emulsin* der Mandeln das *Amygdalin* in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker zerlegt, so geschieht es unter gleichzeitiger Zerspaltung zweier Moleküle Wasser:

$$\underset{\text{(Amygdalin)}}{C_{20}H_{27}N\Theta_{11}} + 2H_2\Theta = C_7H_6\Theta + CNH + 2C_6H_{12}\Theta_6$$

Wenn ferner dasselbe Ferment das Salicin in Saligenin und Zucker zerspaltet, so ist dies wiederum nur möglich unter gleichzeitiger Zerlegung von 1 Mol. Wasser:

$$\underset{\text{(Salicin)}}{C_{13}H_{18}\Theta_7} + H_2\Theta = \underset{\text{(Saligenin)}}{C_7H_8\Theta_2} + C_6H_{12}\Theta_6$$

Auch die Glykocholsäure und Taurocholsäure unterliegen im Darmkanale einer Zerspaltung, derjenigen gleich, die wir im Laboratorium nur auf gewaltsamem Wege erreichen können. Da, wenn wir nach einer Ursache jener Spaltung im Darmkanale suchen, nichts natürlicher ist, als dass wir an ein specifisches Ferment denken, so müssen wir uns die zersetzende Wirkung dieses letzteren wiederum zugleich auf Wassermoleküle ausgedehnt vorstellen; weil ja eben Glykokoll, Taurin und Cholalsäure ohne eine solche nicht frei werden können. — Ganz ebenso wirkt jedenfalls dasjenige Pankreasferment, welches das Fibrin in Leucin, Tyrosin und die unbekannten Producte, und ein anderes, welches die neutralen Fette, die sogenannten Triglyceride, in Glycerin und in freie Fettsäuren zerspaltet.

Vergleicht man nun die Temperaturen, bei welchen diese Leistungen das eine Mal durch die gewöhnlichen Mittel des Chemikers, das andere Mal von den specifischen Fermenten vollbracht werden, so ergeben sich die auffallendsten Unterschiede. Der Chemiker im Laboratorium bedarf jederzeit Temperaturen von 100 und mehr Graden und er lässt sie viele Stunden, oft Tage lang, wirken. Das Ferment verrichtet seine Arbeit schon bei Blutwärme und während der kurzen Frist der Verdauung; ja manche sind sogar schon im Stande, bei 1° C., allerdings dann innerhalb längerer Frist, ihre Aufgabe zu erfüllen. Soll z. B. Weizenstärke durch Behandlung

mit sehr verdünnter Schwefelsäure zuerst in Dextrin und endlich in Traubenzucker verwandelt werden, so muss man sie bekanntlich mit jedem Mittel längere Zeit kochen, und wendet man statt der Schwefelsäure Wasser allein an, so ist sogar Erhitzung unter höherem Drucke* nothwendig. Man braucht aber gar nicht zu kochen, man braucht auch keinen Säurezusatz, wofern nur der Stärkelösung eine Spur Speichelferment, oder auch etwas von dem gleichwirkenden Pankreasfermente zugesetzt wurde; denn unter Beihülfe dieses wird sie schon in kürzester Zeit, binnen wenigen Minuten, bei Blutwärme und darunter, in Traubenzucker verwandelt.

Weniger direct beweisende Thatsachen giebt es für die Behauptung, dass die Wirksamkeit der Fermente auch jener zweiten Forderung genüge. Der Mangel an dergleichen rührt her von der geringen chemischen Kenntniss, die wir überhaupt von den Fermentmolekülen besitzen, und besonders von der Schwierigkeit, sie rein aus thierischen Flüssigkeiten darzustellen oder gar quantitativ zu bestimmen. Indessen giebt es doch einige Anhaltepunkte, aus denen sich indirect auf das Zutreffen jener übrigen Merkmale schliessen lässt. Nach Streckers Angabe** ist nämlich 1 Gewichtstheil Diastase im Stande, mindestens 2000 Gewichtstheile in Wasser fein vertheilter Stärke in Dextrin umzuwandeln. Denken wir uns nun die Diastase selbst in Wasser gelöst, so lässt sich diese enorme Wirkung nur aus der Annahme erklären, dass 1 Gewichtstheil, sagen wir 1 Molekül, Diastase infolge seiner Bewegung innerhalb der Flüssigkeit in jedem neuen Zeittheilchen mit einem neuen Stärkemolekül zusammentrifft und es in Dextrin umwandelt, dass es also unverweilt nach der Leistung der ersten Arbeit an eine neue herantritt. Denn allen bekannten Gesetzen über chemische Action würde es ja widersprechen, anzunehmen, dass ein einziges Molekül gleichzeitig auf eine mehrtausendfache Zahl von Stärkemolekülen umsetzend wirke, da diese nicht sämmtlich in nächster Nähe liegen können, sondern in merklich weiten Entfernungen von ihm vertheilt sein müssen.

Ist aber die Summe der in Zucker verwandelten Stärketheilchen nur eine Function der Zeit, hängt sie nur von der Summe jener nothwendigen Begegnungen der Stärkemoleküle mit dem einzigen Diastasemoleküle ab, so kann dieses letztere während seiner Arbeit nicht selbst chemisch verändert worden sein; denn mit der bestimmten chemischen Beschaffenheit müsste es ja auch seine specifische Leistungsfähigkeit verloren haben. — Immer neue Gelegenheit zu wirken gewinnt es aber durch die allgemeine Molecularbewegung innerhalb der Flüssigkeit, die durch Verwandlung chemischer Arbeit in Wärme oder durch äussere Einflüsse, durch Wärmezufuhr von aussen oder durch Reibung, unterhalten wird.*** (Schluss folgt.)

* Der Grund, weshalb der Chemiker bei gewissen Versuchen höheren Druck anwendet, ist nach dem Vorausgehenden leicht verständlich. Man denke sich, wie dies gewöhnlich geschieht, ein Gemisch zweier Flüssigkeiten, die auf einander wirken sollen, nebst einem kleinen Reste atmosphärischer Luft, die wir in dieser Betrachtung vernachlässigen wollen, in einem zugeschmolzenen Glasrohre eingeschlossen und über ihren Siedepunkt erhitzt. Dann kommt erstens, weil die Nothwendigkeit äusserer Arbeitsleistung für die entwickelnden Dämpfe hinwegfällt, alle Wärmezufuhr lediglich der inneren Arbeit der Flüssigkeit und ihrer Dämpfe und der lebendigen Kraft der einzelnen Moleküle zu Gute, an welch letzterem Zuwachse auch die Molekülbestandtheile theilnehmen. Sodann aber bedingt die Erhöhung der lebendigen Kraft der Moleküle, insofern mit ihr die Geschwindigkeit der Molecularbewegung innerhalb und ausserhalb der Flüssigkeit zunimmt, ihrerseits eine Vermehrung der Zusammenstösse der einzelnen, insbesondere der auf einander wirkenden Moleküle. Und endlich ist es unter solchen Bedingungen keinem Moleküle gestattet, sich der chemischen Action durch vorzeitiges Entweichen zu entziehen.

** Kurzes Lehrb. der organ. Chemie. Braunschweig, 1867. 850.

*** Natürlich ist es nicht nöthig, dass das Fermentmolekül immer selbst an der Molecularbewegung einer thierischen Flüssigkeit theilnimmt. Es ist für den physikalischen Effect ganz gleichgültig, ob sich das Ferment gegen sein Object oder das Object gegen das Ferment bewegt. Daher ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch festliegende Gewebssubstanzen unter Umständen katalytische Kräfte äussern können.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 29. **Chemisches Central-Blatt.** 16. Juli 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Chautard, Untersuchungen der *Veränderungen, welche das Chlorophyllspectrum* durch die Natur des Lösungsmittels erleidet. (C. r. **76**. 1066.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber das *Emissionsspectrum der Erbinerde.* Vf. giebt für sämmtliche Linien der Spektren der Erbinerde und des Phosphates die Wellenlängen an, und zeigt, dass beide Spektren verschieden sind. (C. r. **76**. 1080.)

Mascart, Vergleichung verschiedener *Elektrisirmaschinen.* (C. r. **76**. 1011.)

V. Neyreneuf, Einwirkung der *Elektricität auf die Flamme.* (C. r. **76**. 1000.)

J. Jamin, Ueber die *Tragkraft der Magnete.* (C. r. **76**. 1153.)

Berthelot, Ueber die *Wärmetönungen bei der Einwirkung von Alkalien auf Wasser.* Vf. hat eine Reihe von Bestimmungen über die Auflösungswärme des trocknen Kali- und Natronhydrates, des Ammoniaks, des Kalkbaryts und Strontians ausgeführt mit folgenden Resultaten. KHO_2 (56,1 Grm.) entwickelt beim Auflösen in 260 H_2O_2 + 12,46 Cal.; käufliches reines Kali, welches KHO_2 + 0,88 H_2O_2 enthielt, ergab nur + 4,60 Cal.; endlich das reine krystallisirte Hydrat $KHO_2 + 2H_2O$ erzeugt eine Wärmetönung von — 0,03 Cal. Die Verbindung von KHO_2 mit den ersten 0,88 H_2O_2 entwickelt daher bedeutend mehr Wärme (7,86 Cal.) als die Vereinigung von KHO_2 + 0,88 H_2O_2 mit weiteren 1,12 H_2O zu krystallisirtem Hydrat (4,63 Cal.). Vf. schliesst daraus, dass zwischen KHO_2 und $KHO_2 + 2H_2O_2$ wenigstens ein, noch unbekanntes, Hydrat existirt. Die Wärmetönungen beim Verdünnen der Kalilösungen $KHO_2 + nH_2O_2$ können durch folgende Formel wiedergegeben werden: $A = \frac{23}{n^2}$. Dieselbe ergiebt richtige Werthe bis zu n = 11; darüber muss das Glied $-\frac{23}{10n}$ hinzugefügt werden. Für Werthe von n, die die 32 überschreiten, reducirt sich die Formel auf dies letztere Glied und man ersieht, da es negativ ist, dass verdünnte Kalilösungen beim weiteren Verdünnen Wärme absorbiren. Für die Auflösungswärme von $NaHO_2$ ergiebt sich + 9,78 Cal. und für $NaHO_2$ + 0,72 H_2O_2 + 7,31 Cal. Die Wärmetönung beim Verdünnen der Natronlösungen $NaHO_2 + nH_2O_2$ wird bis zu n = 5,6 durch die Formel $A = \frac{23}{n^2}$ ausgedrückt. Für Werthe von n, die zwischen 5,6 und 18,4 liegen, muss man eine Correction von — 0,60 einführen; endlich über 18,4 H_2O_2 fügt man einfach der ersten Formel das Glied $-\frac{23}{2n}$ hinzu. Die Molecularvolumina der Natronlösungen nehmen allmälig mit der Verdünnung ab, und bei 200 H_2O_2 ist die Grenze dieser Contraction noch nicht erreicht; das Volumen verdünnter Natronlösungen ist kleiner als das des Wassers, welches sie enthalten. NH_3 entwickelt bei seiner Auflösung 8,82 Cal. Die Wärmetönungen beim Verdünnen der Ammoniaklösungen

$NH_3 + n\,H_2O_2$ mit $200\,H_2O_2$ werden durch folgende Gleichung wiedergegeben: $A = \frac{1,27}{n}$. 1 Vol. Wasser löst bei —16° 1270 Vol. NH_3; das Molecularvolumen der Lösung $NH_3 + n\,H_2O_2$ wird allgemein durch die Formel

$$V = 18n + 24 - \frac{1,2}{n}$$

ausgedrückt.

Die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Hydrate von CaO, BaO und SrO, sowie die Auflösungswärmen dieser Hydrate in Wasser hat Vf. aus der Auflösungswärme in verdünnter Salzsäure abgeleitet. Er erhielt folgende Zahlen:

CaO + HO entwickelt +7,55 Cal.
BaO + HO entwickelt +8,81 „
SrO + HO entwickelt +8,60 „

Die Auflösung der wasserfreien Base in Wasser ist von folgenden Wärmetönungen begleitet:

CaO	concentrirte Lösung	+ 9,05	Cal.
	verdünnte „	+ 9,50	„
BaO	concentrirte „	+ 13,94	„
	verdünnte „	+ 14,06	„
SrO	concentrirte „	+ 13,40	„
	verdünnte „	+ 13,4	„

Daraus leitet man für die Auflösungswärme der drei Hydrate die Zahlen +1,5, +5,13 und +4,82 ab. Die Bildung der Hydrate $BaHO_2 + 9HO$ und $SrHO_2 + 9HO$ entwickelt resp. +12,16, und +12,36 Cal.; endlich die Auflösung derselben Hydrate in Wasser absorbirt resp. —7,03 und —7,54.

Vf. leitet aus den Zahlenwerthen seiner letzten Abhandlung die Existenz mehrerer Hydrate des Kalis und Natrons ab, welche wahrscheinlich in theilweise dissociirtem Zustande in der Lösung existiren. Er sucht weitere Stützen für diese Ansicht in einigen physikalischen und chemischen Erscheinungen. (C. r. **76**. 1041. 1106; Ber. Chem. Ges. **6**. 623. 625.)

E. Becquerel, Ueber die Wirkungen, welche durch die moleculare Attraction in capillaren Räumen hervorgebracht werden. (C. r. **76**. 1037.)

K. Heumann, *Vorlesungsversuche über Verbrennung.* Um zu zeigen, dass das Innere einer Leuchtgasflamme aus unverbrannten Gasen besteht, hat Vf. folgenden Apparat construirt. Derselbe besteht aus einem 30 Cmtr. langen, 6 Cmtr. weiten vertical befestigten Glascylinder, dessen untere Oeffnung ein zweimal durchbohrter Kork verschliesst. Durch die Mitte desselben ist eine verticale, 40 Cmtr. lange und 1,2 Cmtr. weite Glasröhre (die Luftröhre) eingeschoben, welche durch ein die obere Mündung des Cylinders überdeckendes Drahtnetz so weit hindurchgeführt ist, dass sie aus letzterem nur ganz wenig hervorragt. Das untere Ende dieser Luftröhre ist durch einen Kork geschlossen, dessen Bohrung ein rechtwinkelig gebogenes Rohr trägt, welches mittels Kautschukschlauch mit dem Windrohre eines Gebläses oder mit der Ausströmungsröhre eines mit Luft gefüllten Gasometers in Verbindung steht. Die andere mehr seitliche Bohrung des den Cylinder unten verschliessenden Korkes enthält eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre, welche mit der Gasleitung direct verbunden wird. Lässt man das Gas nun in den Cylinder einströmen und entzündet dasselbe, nachdem die Luft ausgetrieben ist, über dem Drahtnetze, so erhält man eine fast fusslange hell leuchtende Flamme mit dunklem Kerne. Führt man hierauf durch die Luftröhre einen nicht zu starken Luftstrom ein, so entzündet sich derselbe an der Spitze der Flamme, die Entzündung schlägt zurück bis an die obere Mündung der Luftröhre und man erhält so eine umgekehrte (Sauerstoff-) Flamme in dem aus unverbrannten Gasen bestehenden inneren Kerne der gewöhnlichen Leuchtflamme. Um dem ganzen Auditorium den Querschnitt dieser doppelten Flamme zu zeigen, drückt man sie durch ein schräg gehaltenes Drahtnetz nieder u. erblickt alsdann die umgekehrte (Sauerstoff-)Flamme tulpenartig von einem scharf begrenzten Lichtmantel umgeben. Sehr schön lassen sich beide Flammen auf weite Entfernung hin unterscheiden, wenn man in den Luftstrom ausserhalb der Luftröhre ein Stückchen weiten Kautschukschlauch einschaltet, in welchem sich etwas gefälltes und getrocknetes Strontiumcarbonat befindet. Es genügt, den Schlauch ein wenig mit dem Finger zu beklopfen, um so viel Staub in den Luftstrom zu bringen, dass die innere Flamme schön purpurroth gefärbt wird. (Man kann auch, dem Vorgange Wartha's (C.-Bl. 1871. 113) folgend, durch die Luftröhre ein kleines Gasflämmchen bis in die umgekehrte Flamme führen und so gleichzeitig den Beweis liefern, dass auch im Innern dieser Flamme unverbranntes Gas (Luft) enthalten ist.) Die Zufuhr der Luft kann ganz gut aus einem Gasometer geschehen, bequemer ist es aber, den Windstrom eines doppelt wirkenden Blasebalges zu benutzen, weil man die Stärke dieses Stromes stets gleichmässig erhalten und auch beliebig steigern kann. Ein Quetschhahn dient zur Regulirung der

Luftzufuhr, und seine Stellung muss für das zu benutzende Gebläse vor der Vorlesung fixirt werden, weil das Entstehen und Fortbrennen der inneren umgekehrten Flamme allein hiervon abhängt und die richtige Stärke des Luftstromes oft nicht so leicht zu finden ist. Daher kommt es denn auch, dass man sich vergeblich bemühen kann, den Luftstrom zur Entzündung zu bringen, welchen man durch ein Löthrohr in das Innere einer leuchtenden Flamme bläst, weil man es nicht in der Gewalt hat, durch eine so feine Oeffnung einen gleichmässig schwachen Luftstrom zu treiben, während bei Anwendung weiter Glasröhren ohne grosse Schwierigkeit im Innern jeder leuchtenden Flamme die Erscheinung der sog. umgekehrten Verbrennung hervorgerufen werden kann. — Zum Nachweise, dass im Innern der Leuchtflamme unverbranntes Gas enthalten ist, kann man auch die bekannte Thatsache verwenden, dass ein zum Schmelzen erhitztes Gemisch von etwa 4 Thln. chlors. Kalium u. 1 Thl. Strontiumnitrat in Leuchtgas, Wasserstoff oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen mit äusserst intensiver Flamme verbrennt, wenn die Entzündung des aus jenem Gemische entwickelten Sauerstoffes durch Uebertragung einer Flamme bewirkt worden ist. Um diesen wunderschönen, leicht ausführbaren Versuch für den oben angegebenen Zweck zu benutzen, hat man nur nöthig, das in einem kleinen Löffelchen enthaltene Gemisch in der Spitze irgend einer Leuchtflamme zum Schmelzen zu bringen und es hierauf in den dunklen Kern der Flamme zu halten, wo der entwickelte Sauerstoff die glänzendste Lichterscheinung verursacht, während er im leuchtenden Theile der Flamme oder gar ausserhalb derselben sofort erlischt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 231.)

Zulkowski, Ueber einen neuen *Extractionsapparat*. Derselbe besteht aus einer bürettenartig geformten Glasröhre mit etwas verlängertem Natriumabflussrohre. Ungefähr an der Mitte desselben ist ein seitliches engeres Glasrohr angeschmolzen, welches senkrecht nach oben parallel mit dem Körper der Bürette aufsteigt und nahe unter der Oeffnung der letzteren wiederum in die Seitenwand eingeschmolzen ist. Diesen zur Aufnahme des zu extrahirenden Bestandtheiles bestimmten Theil des Apparates verschliesst man unten mit einem Baumwollenpfropfen, bringt das Material hinein, befestigt ihn mittels eines durchbohrten Korkes, in dem das Abflussrohr der Bürette steckt, in der Oeffnung eines Glaskolbens von entsprechender Grösse und setzt endlich oben auf die Bürette einen durchbohrten Kork, durch den eine mit einem Rückflusskühler verbundene Glasröhre geht. Der Kolben unter der Bürette wird etwa zur Hälfte mit der Extractionsflüssigkeit erfüllt. Erhitzt man letztere zum Sieden und lässt gleichzeitig Wasser durch den Rückflusskühler fliessen, so beginnt die Extraction, indem die Dämpfe der Flüssigkeit durch das seitlich an die Bürette angeschmolzene Rohr aufsteigen, in den Rückflusskühler gelangen und von dort aus auf das zu extrahirende Material tröpfeln. Auf diese Weise wird immer gleichzeitig extrahirt und destillirt. Es ist von Wichtigkeit, bei dem Füllen des Extractionsrohres den Baumwollenpfropfen so anzubringen, dass die Flüssigkeit nicht zu schnell und nicht zu langsam fliesst. (Pol. J. **208**. 298.)

3. Anorganische Chemie.

Engel, Ueber die *Reinigung der Salzsäure*. Hierzu benutzt man mit Vortheil unterphosphoriges Kali, welches man der zu reinigenden Säure in einer Menge von 0,4—0,5 p. c. beimischt. Man lässt die Flüssigkeit so lange stehen, bis das abgeschiedene Arsen sich vollständig abgesetzt hat, giesst von diesem ab und destillirt schliesslich. (C. r. **76**. 1139.)

A. Boillot, *Directe Verbindung von Cyan und Wasserstoff*. Leitet man ein Gemenge beider Gase durch einen Ozonisirungsapparat, so tritt Blausäure in beträchtlicher Menge auf und ausserdem noch andere Producte, welche noch nicht näher untersucht werden konnten. (C. r. **76**. 1132.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

B. C. Brodie, Ueber *die Synthese des Sumpfgases und der Ameisensäure* und über die *Zersetzung der Kohlensäure durch dunkle elektrische Entladungen*. Vf. schloss ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff ein und liess dunkle elektrische Ladungen hindurch passiren. Bald wurde eine Contraction beobachtet, welche indess allmälig abnahm und nach 5 Stunden ganz aufhörte. Eine Analyse des Gasgemenges ergab, dass es etwa 6 p. c. Sumpfgas enthielt. Demnach hat eine Reaction nach der Gleichung $\Theta\Theta + 3H_2 = \Theta H_4 + H_2\Theta$ stattgefunden. — Als man ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff in gleicher Weise behandelte, wurde ebenfalls Contraction u. Bildung von Wasser beobachtet. Das schliesslich erhaltene Gasgemenge enthielt ausser Wasserstoff und unzersetzter Kohlensäure etwas Kohlenoxyd und wenig Sumpfgas. Ausserdem fanden sich kleine Tropfen einer öligen Flüssigkeit in der Röhre. Man löste dieselbe in wenig Wasser und fand, dass die Lösung stark sauer war. Sie reducirte eine alkalische Lösung von Goldchlorid und eine am

moniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Hiernach darf man schliessen, dass die Flüssigkeit Ameisensäure war, welche nach der Gleichung $H_2 + CO_2 = H_2CO_2$ entstanden war. — Als Vf. reines trocknes Kohlenoxyd der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzte, so wurde ebenfalls eine Contraction beobachtet; das Gas enthielt schliesslich Kohlensäure und ausserdem hatte sich ein dünner fester rothbrauner Anflug in der Röhre gebildet, welcher vollständig löslich in Wasser war und dieses stark färbte; die wässrige Lösung zeigte eine stark saure Reaction. Vf. hält den Körper für ein Oxyd des Kohlenstoffes, einer Reihe angehörig, die mit C beginnt und deren höhere Glieder um CO wachsen, ähnlich wie die homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe. (Chem. N. **27**. 187.)

P. Thenard und **Arn. Thenard**, Ueber die *Verbindungen, welche durch dunkle elektrische Entladungen* in einem Gemenge von Sumpfgas und Kohlensäure und von Kohlenoxyd und Wasserstoff hervorgebracht werden. Die vorstehende Mittheilung von Brodie veranlasst die Vff., schon jetzt auf den von ihnen (C.-Bl. 1873. 225) berührten Gegenstand wieder zurückzukommen. Sie haben bei ihren Versuchen sowohl mit Sumpfgas und Kohlensäure als auch mit Kohlenoxyd und Wasserstoff immer dauernde Contraction und schliesslich vollständige Condensation beobachtet. In beiden Fällen erschienen die Condensationsproducte Anfangs als farblose, späterhin bernsteingelb werdende ölige Flüssigkeiten. Das aus Sumpfgas und Kohlensäure erhaltene Product löste sich theilweise in Wasser zu einer gelben opalescirenden stark sauren Flüssigkeit, welche das Quecksilberoxyd reducirte und zur Trockne verdampft einen festen, in Wasser löslichen, gleichfalls sauren Rückstand hinterliess. Beim Erhitzen verhält sich letzterer ähnlich, wie Zucker oder wie Weinsäure. Mit Kali gab er ein lösliches Salz, dessen Säure durch Salzsäure abgeschieden werden konnte, aber sich in einem Ueberschusse der letzteren wieder löste. Gegen Silberoxydlösung verhält sich dieses Kalisalz in der Kälte indifferent, kohlensaures Bleioxyd löste sich unter Gasentwicklung, aber die filtrirte und bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft eingedampfte Lösung trübte sich und gab einen harzähnlichen, theilweise löslichen, nicht krystallisirenden Rückstand, welcher den süsslichen Geschmack der Beisalze besass. Nach dem Waschen mit Wasser wendete man Alkohol, Aether und zuletzt Kali an. Der Alkohol löste eine sehr geringe Menge, welche sich auf Zusatz von absolutem Alkohol wieder abschied, Kali löste den Rest auf zu einer bräunlichen Flüssigkeit, ähnlich wie Gummisubstanzen. — Das Condensationsproduct aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Wasserstoff war fast vollständig in Wasser löslich; es blieb in dem Glase nur ein geringer fettartiger Ueberzug, welcher durch Kalilauge gelöst wurde. Die wässerige Lösung war blassgelb, sehr sauer, aber weniger opalescirend als die vorhergehende und stark nach Ameisensäure riehend. Auf Platinblech verdampft hinterliess sie einen festen bräunlichgelben Rückstand, welcher sich bei stärkerem Erhitzen stark aufblähte, eine vollkommen verbrennliche Kohle hinterliess und empyreumatische Dämpfe ausstiess, ähnlich wie Weinsäure und Zucker. Zur Hälfte mit Kali gesättigt und mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Alkohol und Aether versetzt entstand ein Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope das Aussehen von Bierhefe besass. Fehling'sche Lösung, sowie die warmen Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid wurden kräftig reducirt, ebenso Quecksilberoxyd, obgleich schwieriger. Durch Zusatz von Bierhefe konnte keine Gährung bewirkt werden.

Obgleich diese Versuche noch nicht ausreichen, um einen klaren Einblick in die Vorgänge zu gewinnen, so zeigen sie doch deutlich, dass die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladungen nicht, wie Brodie beobachtet hat, bei einer gewissen Grenze aufhört; im Gegentheile geht sie viel weiter und veranlasst die Entstehung sehr complicirter chemischer Verbindungen. Berthelot, welcher Zeuge dieser Versuche war, ist der Ansicht, dass die entstandenen Producte durch Condensation von Formaldehyd entstehen, welcher als das erste Product der Reaction zwischen Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff anzusehen ist. (C. r. **76**. 983 und 1048.)

P. Thenard und **Arn. Thenard** haben in Fortsetzung dieser Untersuchungen elektrische Entladungen auf Wasserdampf und verschiedene Gasgemenge wirken lassen und folgende Resultate erhalten. Der Wasserdampf ist der elektrischen Entladung nicht hinderlich, er wird in seine Bestandtheile zerlegt. Ammoniak, obgleich durch den elektrischen Strom erzeugt, wird doch auch durch denselben zersetzt. Ein Gemenge von Stickstoff und Wasserdampf verschwindet unter Entstehung eines nicht näher bestimmten Körpers, den die Vff. geneigt sind für salpetrigsaures Ammoniak zu halten. Phosphorwasserstoffgas wird unvollkommen zersetzt, wobei zuerst flüssiger, dann fester Phosphor und zuletzt ein Körper entsteht, den die Vff. für amorphen Phosphor halten. Ein Gemenge von Phosphorwasserstoff- und Aethylengas giebt ein Phosphin; Aethylen für sich condensirt sich schnell zu einer riechenden Flüssigkeit, die in Aether löslich, in Wasser unlöslich ist. Methylenhydrat bei Gegenwart von Wasser giebt Sumpfgas, Wasserstoff, eine in Wasser lösliche Säure und einen harzigen Körper. (C. r. **76**. 1508.)

A. Boillot, Einwirkung von *Ozon auf absoluten Alkohol.* Wenn man in absoluten Alkohol einen Strom ozonisirter Luft oder ozonisirten Sauerstoffgases leitet, so bilden sich bald Essigsäure und Ameisensäure und ausserdem ein weisses Pulver, welches bei freiwilliger

Verdunstung des Alkohls zurückbleibt. Dasselbe ist löslich in Alkohol und Wasser, konnte aber wegen der geringen Menge, die Vf. erhalten hatte, nicht näher untersucht werden. (C. r. **76**, 1132.)

H. Gal, Ueber das *Trichloracetylchlorür, -bromür und -jodür*. Wenn man Phosphorchlorür auf Trichloressigsäure bei gelinder Wärme einwirken lässt, so erhält man unter Entbindung von Chlorwasserstoff und Entstehung von phosphoriger Säure eine Flüssigkeit, welche nach gehöriger Rectification bei 118° siedet und mit dem *Perchloraldehyd* identisch ist. Mit Wasser giebt sie Trichloressigsäure unter Entwicklung von Salzsäure, mit Alkohol reagirt sie sehr lebhaft und bildet Trichloressigäther. Phosphorpentachlorid wirkt mit noch grösserer Energie auf die Trichloressigsäure ein, aber das Product bleibt nach

$$\left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_4Cl_3O_2,Cl$$

mit Phosphoroxychlorid gemischt und kann von diesem wegen der Nähe der Siedepunkte beider Flüssigkeiten nicht getrennt werden.

Phosphorbromür und Phosphorjodür wirken ganz analog. Jenes giebt Trichloracetylbromür $C_4Cl_3O_2,Br$, farblose, an der Luft rauchende, bei 143° siedende Flüssigkeit, dieses Trichloracetyljodür $C_4Cl_3O_2,J$, farblos und bei etwa 180° siedend. (C. r. **76**. 1019.)

A. Wurtz, Ueber den *Aldol*. Der Aldol, $C_4H_8O_2$, bildet eine ziemlich leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, welche, sich selbst überlassen, nach und nach in den zähen Zustand übergeht; diese Umwandlung ist von bedeutender Wärmeentwicklung und bedeutender Contraction begleitet. Wird Aldol einige Stunden lang in einem Luftstrome auf 60° erhitzt, so verliert er Wasser und wird so dick, dass er beim Erkalten vollständig fest ist, ohne jedoch seine Durchsichtigkeit verloren zu haben; gleichzeitig ist er in Wasser unlöslich geworden. Mit der Zeit erleidet er eine Veränderung; er setzt nach und nach farblose Krystalle ab, während der nicht krystallisirende Theil flüssiger wird. Der gebildete Körper ist noch nicht untersucht, er ist aber sehr wahrscheinlich nichts Anderes als das früher beschriebene Anhydrid des Aldols. — Der Aldol ist ein Aldehyd, denn unter dem Einflusse der Oxydationsmittel geht er in die entsprechende Säure, $C_4H_8O_3$, über; diese *Oxybuttersäure*, $CH_3—CH(OH)—CH_2—CO_2H$, scheint mit der Säure identisch zu sein, welche Markownikoff aus dem Cyanhydrin des Propylglykols dargestellt hat. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Aldols giebt nur das Silberoxyd als Oxydationsmittel gute Resultate; die Einwirkung beginnt in der Kälte und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Man hat alsdann nur die Flüssigkeit zu filtriren und etwas einzudampfen, um Krystalle von Silberoxybutyrat zu erhalten. Sättigt man eine ätherische Lösung von Aldol mit trockenem Ammoniakgas, so scheidet sich eine dicke farblose Flüssigkeit aus, welche nach Waschen mit Aether und Trocknen im luftverdünnten Raume sich in eine feste amorphe Masse verwandelt. Dieselbe ist in Wasser nahe vollkommen löslich, schmilzt beim Erwärmen und entspricht der Formel, $C_4H_8O_2,NH_3$; sie ist dem Aldehydammoniak, dessen Geruch sie übrigens besitzt, völlig analog. Der Aldol ist gleichzeitig Alkohol, denn nascirender Wasserstoff verwandelt ihn in ein *Butylenglykol*

$$C_4H_{10}O_2 = CH_3 — CH(OH) — CH_2 — CH_2OH.$$

Das Gelingen des Versuches erfordert einige Vorsichtsmaassregeln, da der Aldol sehr leicht verharzt. Man behandelt eine 3—5procentige Aldollösung, welche in Eiswasser abgekühlt ist, mit 5—10procentigem Natriumamalgam und trägt durch Neutralisiren mit Salzsäure Sorge, dass die Flüssigkeit beständig eben nur alkalisch bleibt. Die Operation dauert lange, da das Amalgam nur langsam angegriffen wird; wenn man ausserdem jeden Abend die Flüssigkeit vom Amalgam abgiesst, so gelingt es, die Harzbildung fast vollständig zu vermeiden. Nach Beendigung der Reaction schüttelt man die Flüssigkeit mehrere Mal mit Aether aus, welcher einige noch nicht untersuchte Körper aufnimmt, und lässt die wässerige Lösung bei 40° verdunsten. Der Rückstand enthält ein Butylenglykol, welches bei 202—205° destillirt und wahrscheinlich mit dem von Kekulé identisch ist. Leitet man Salzsäuregas in eine gut gekühlte wässerige Lösung von Aldol, so scheidet sich eine gelbliche dicke Oelschicht ab, welche nicht gereinigt werden kann, da sie sich bei der Destillation im luftverdünnten Raume theilweise zersetzt; dieser Körper ist sehr wahrscheinlich das Chlorid, C_4H_7OCl, er ergab jedoch bei der Analyse 1—2 p. c. Kohlenstoff zuviel. Bei der Destillation ergiebt er Salzsäure, Crotonaldehyd und schmierige Condensationsproducte; Silberoxyd und Wasser verwandeln ihn in der Siedehitze in Crotonsäure.

Aus vorstehenden Thatsachen ergiebt sich unzweifelhaft für den Aldol die schon früher von Wurtz aufgestellte Formel: $CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO$. Sie berechtigen auch den gewählten Namen *Aldehyd-Alkohol*, abgekürzt *Aldol*. (C. r. **76**. 1165; Ber. Ch. Gesch. **6**. 676.)

L. Henry, Untersuchungen über die *Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren*. 8. Theil: Ueber das *Methylenmonocyanhydrin*, $ƟN—ƟH_2(HƟ)$. Diese Verbindung oder das Nitril der Glykolsäure ist noch nicht dargestellt, ebenso wenig wie das Methylenmonochlorhydrin. Auch glaubt Vf. nicht, dass man letzteres überhaupt darstellen wird, denn es scheint ebenso unmöglich, an dasselbe Atom C die Radicale Cl und HO zu fesseln

als 2HO. Vf. bespricht die verschiedenen Möglichkeiten zur Darstellung des Cyanhydrins und hält noch die Vereinigung von Formaldehyd mit wasserfreier Blausäure für die einzige Methode, welche fähig ist, die genannte Verbindung zu geben. Er ist indess noch nicht zur Ausführung dieses wichtigen Experimentes gekommen und hat vorläufig nur ein *Nitril der Aethylglykohlsäure* $\Theta N—\Theta H_2(\Theta_2H_5\Theta)$ dargestellt. Dasselbe lässt sich leicht durch Reaction von Phosphorsäureanhydrid auf das Amid der Aethyglykolsäure, $(\Theta_2H_5\Theta)\Theta H_2—\Theta\Theta(H_2N)$ erhalten, indem man das Gemisch beider zu gleichen Molekülen auf dem Sandbade in einer geräumigen Retorte destillirt. Die Reaction ist glatt. Dieselbe Verbindung wurde auch durch Einwirkung von PCl_5 auf das Aethylglykolsäureamid erhalten. Sie ist eine bewegliche klare farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischen Geruche, welcher an Aethylformiat erinnert. Spec. Gew. 0,918 bei 6°. Unlöslich oder wenig löslich in Wasser, unlöslich in kohlensauren und kaustischen Alkalien, löslich in Alkohol und Aether und in wässeriger Salzsäure. Sdp. 134—135° bei 750 Mm. Dampfdichte 3,03. Der Körper verbindet sich, wie die gewöhnlichen Nitrile, mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure, indem er ein festes krystallinisches Product giebt, welches in wasserfreiem Aether unlöslich ist und sich in Contact mit Wasser unmittelbar in seine Bestandtheile, HBr und Nitril, zerlegt. Mit Säure oder Alkalien in wässeriger Lösung erhitzt, zersetzt sich die Verbindung in Aethylglykolsäure und Ammoniak. — Die Bildung dieses Productes unter den oben angezeigten Bedingungen ist ein Beispiel mehr von der Beständigkeit der Aethergruppen $\Theta H_3\Theta, \Theta_2H_5\Theta$, gegenüber den Agentien wie $PCl_5, P_2\Theta_5$, welche so leicht das Hydroxyl angreifen. Dieses Beispiel ist um so interessanter, weil hier, wie bei der Bildung des Nitrils der Anissäure, die Elemente eines Moleküls Wasser, welches in dem Amide vorher nicht existirte, austreten, während die Gruppe $\Theta_2H_5\Theta$ intact bleibt. — Vf. setzt das Studium der Derivate der Aethylglykolsäure fort. (Ber. chem. Gesch. **6**. 259.)

Fr. Meilly, Ueber *Aconsäure*. Die Aconsäure entsteht aus der Dibrombrenzweinsäure nach: $\Theta_5H_6Br_2\Theta_4—2HBr = \Theta_5H_4\Theta_4$. Ihr homologes, die Muconsäure (Limpricht und Delbrück, C.-Bl. 1873. 363) entsteht (Kekulé) auf analoge Weise aus der Dibromadipinsäure nach $\Theta_6H_8Br_2\Theta_4—2HBr=\Theta_6H_6\Theta_4$. Die Homologie beider Säuren ist indessen, trotz der gleichen Entstehungsweise, keine ganz vollkommene. Da nämlich durch Resubstitution die Dibrombrenzweins. in Brenzweins., die Dibromadipins. in Adipins. übergeht: so muss der Aconsäure die Kohlenstoffgruppirung der Brenzweinsäure, der Muconsäure die der Adipins. zukommen. Die Adipinsäure besitzt nun gemäss der Synthese aus β-Jodpropionsäure eine fortlaufende Kohlenstoffkette, während zufolge ihrer Entstehung aus Propylencyanid der Brenzweins. die Formel $\Theta H_3—\Theta H<^{\Theta\Theta_2H}_{\Theta H_2\Theta\Theta_2H}$ zukommt. Vf. hat die Säure analysirt und die Formel übereinstimmend mit der von Kekulé gegebenen gefunden, $\Theta_5H_4\Theta_4$. Er hat das Natron-, Baryt-, Zink-, Kupfer-, Silbersalz und den Methyläther der Säure (Methylaconsäure) dargestellt und beschrieben. Die sämmtlichen Salze sowie auch der Aether zeigen saure Reaction, doch gelang es nicht, durch Behandlung des letzteren mit Basen methylaconsaure Salze darzustellen. Da ferner die Aconsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid kein Acetyl gegen Wasserstoff aufnahm, also keinen Hydroxylwasserstoff mehr enthalten konnte, so ergiebt sich die Monobasicität der Säure, welche übrigens noch durch Titriren mit Natronlauge festgestellt wurde. Diese Thatsache ist um so interessanter, als Limpricht und Delbrück bei der homologen Muconsäure ein genau gleiches Verhalten beobachtet haben. Leider haben dieselben diesen wichtigen Umstand nur durch Titriren der Muconsäure und durch die Analyse des mucons. Baryts constatiren können, da die übrigen Salze nur schwierig krystallisiren. Weitere Versuche ergaben, dass die Aconsäure, in wässriger Lösung mit Barytwasser gekocht, sich in Ameisensäure und Bernsteinsäure spaltet. Auch dieses Verhalten läuft ganz parallel mit dem von Limpricht und Delbrück bei der Muconsäure beobachteten, welche dabei in Essigsäure und Bernsteinsäure zerfällt. (Ob sich bei der obigen Spaltung als Zwischenproduct eine Oxyitaconsäure nach der Gleichung $\Theta_5H_4\Theta_4 + H_2\Theta=\Theta_5H_6\Theta_5$, bildet, welche dann nach $\Theta_5H_6\Theta_5 + H_2\Theta = \Theta H_2 + \Theta_4H_6\Theta_4$ die genannten Producte liefern würde, ist noch genauer festzustellen.) Delbrück erklärt die Monobasicität und das Zerfallen der Muconsäure in der Weise, dass in dieser Säure nur ein Carboxyl vorhanden wäre, das zweite aber bei der Entziehung des zweiten Moleküls HBr aus der Dibromadipinsäure seinen Wasserstoff verloren habe. Hierauf folgen Betrachtungen über die Structur der Dibromadipinsäure, Hydromuconsäure, Muconsäure, Dibrombrenzweinsäure, Monobromitaconsäure (unbekannt), Oxyitaconsäure etc. (Ber. chem. Gesch. **6**. 242.)

F. Schlagdenhauffen, Einwirkung von *Schwefelnatrium auf Glycerin*. Wenn man Schwefelnatrium bei mässiger Wärme auf Glycerin einwirken lässt, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Geruch zugleich äther- und knoblauchartig ist. Ein Theil des Productes siedet zwischen 50 und 70°. Darauf aber steigt der Siedepunkt bis gegen 200°. Die ersten Producte sind vollständig klar, die letzten gelb gefärbt. Durch wiederholte Rectification konnte man einen Körper abscheiden, der bei 58° siedete, das spec. Gew. 0,825 hatte bei 15° und ähnlich wie Mercaptan roch. Eine genauere Untersuchung behält sich Vf. vor. (C. r. **76**. 1021.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

C. Engler u. **A. Leist**, Ueber das *Aceto-Cinnamon* und einige andere bei der *trocknen Destillation von zimmtsaurem mit essigsaurem Kalk* entstehende Producte. Das Aceto-Cinnamon, $\Theta_6H_5.\Theta H:\Theta H.\Theta\Theta.\Theta H_3$, wird erhalten, wenn man ein inniges Gemisch molecularer Mengen von essigs. u. zimmts. Kalk der trocknen Destillation unterwirft. Schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, spec. Gew. 1,008, Sdp. 240—241°. Es verbindet sich mit schwefligs. Kali und lässt sich mittels dieser Eigenschaft von den niedriger siedenden Fractionen des Productes trennen. Die Einwirkung von Chlor und Brom auf das Aceto-Cinnamon ergab noch keine befriedigenden Resultate; ebenso wurden auch bei der Nitrirung noch keine reinen Producte erhalten. Um jedoch den in letzter Zeit von Beilstein aufgestellten Satz, dass bei der Nitrirung von Benzolderivaten mit langer Seitenkette die Gruppe $N\Theta_2$ leicht in die Metastellung tritt, auf seine allgemeine Richtigkeit zu prüfen, haben die Vff., da die Seitenkette des Aceto-Cinnamons eine ungewöhnlich lange ist, die beim Nitriren erhaltene rohe Masse direct mit chromsaurem Kali und Schwefels. oxydirt. Aus dem dabei erhaltenen Säuregemische liess sich mit Sicherheit eine verhältnissmässig beträchtliche Menge Metanitrobenzoësäure isoliren, die durch Analyse und insbesondere ihre Leichtlöslichkeit in Wasser als solche constatirt wurde. Daneben wurde auch Paranitrobenzoësäure nachgewiesen. — In weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, erhält man durch Addition von 4 (nicht 2) Wasserstoffatomen einen Alkohol von der Formel $\Theta_6H_5.\Theta H_2.\Theta H_2.\Theta H.\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$, *Pseudobutylbenzolalkohol*, welcher der vierte isomere Alkohol dieser Zusammensetzung ist, da ausser ihm noch das Thymol, das Cymophenol und der Cuminalkohol die Zusammensetzung $\Theta_{10}H_{14}\Theta$ zeigen.

Ausser dem Aceto-Cinnamon findet man in dem Rohproducte der Kalksalze viel Benzol, etwas Toluol und einen bei 119° siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel Θ_5H_6 (oder $\Theta_{10}H_{12}$). Darüber sollen später nähere Mittheilungen gemacht werden. Ferner enthält das Rohproduct auch noch beträchtliche Mengen von Styrol, welches genau mit dem aus dem Storax übereinstimmt und wie dieses beim Erhitzen auf 180—200° im zugeschmolzenen Rohre in Metastyrol übergeht (nach Gerhardt und Cahours soll das Styrol aus zimmtsaurem Baryt beim Erhitzen nicht in Metastyrol übergehen. Diese Angabe erscheint hiernach unrichtig). Aus dem zwischen 290 und 330° aufgefangenen Theile des Rohproductes erhielt man noch tafelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $\Theta_n H_n$, welcher Körper höchst wahrscheinlich ein *Polystyrol* vielleicht von der Formel

$$\begin{array}{l}\Theta_6H_5.\Theta H.\Theta H_2\\ \qquad\;\;|\quad\;\;|\\ \Theta_6H_5.\Theta H.\Theta H_2\end{array}$$

ist. Der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffes liegt bei 117°. Er destillirt unzersetzt über. Derselbe Kohlenstoff bildet sich auch in verhältnissmässig beträchtlicher Menge, wenn man zimmtsauren Kalk für sich allein der Destillation unterwirft.

Endlich wurde noch aus den über 330° siedenden Antheilen des Rohproductes eine flüssige Verbindung abgeschieden, welche bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel eines Mesityloxydes des Aceto-Cinnamons, $\Theta_{20}H_{18}\Theta$, stimmen. Dieses kann sich durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Aceto-Cinnamon auf ganz analoge Weise wie das gewöhnliche Mesityloxyd aus dem Aceton gebildet haben. (Ber. chem. Gesch. **6**. 254.)

C. Engler u. **A. Leist**, Eine weitere neue *Methode zur Darstellung von Ketonen*. In Butlerow's Lehrbuch der organischen Chemie findet sich eine Angabe, wonach die Natriumverbindung des Aldehyds mit der Chlorverbindung eines einwerthigen Wasserstoffcomplexes das betreffende Keton giebt. Dem entsprechend versuchten die Vff. das Aceto-Cinnamon (s. die vorige Mittheilung) durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Zimmtaldehydes darzustellen. Sie erhitzten das Gemenge im zugeschmolzenen Rohre 24 Stunden auf 120—130° und erhielten ein Product, aus welchem sich in der That eine Substanz isoliren liess, welche nach Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften mit dem Aceto-Cinnamon übereinstimmte; indess die Ausbeute war eine zu geringe, um an eine Verwerthung dieser Reaction zur Gewinnung von Aceto-Cinnamon zu denken. Sie wendeten hierauf eine andere Methode an, welche mit der Methode von Merz und Kollarits (C.-Bl. 1872. 453) in einer gewissen verwandtschaftlichen Beziehung steht. Während diese Chemiker das Benzophenon durch Erhitzen von Benzoësäure und Benzol bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure darstellten, liessen die Vff. moleculare Mengen von Zimmtaldehyd und Methylalkohol bei Gegenwart von trocknem Chlorzink auf einander einwirken und erhielten ein Destillat, aus dem sich ebenfalls das *Aceto-Cinnamon* abscheiden liess. Doch war auch hier die Ausbeute eine sehr geringe. Um hierauf zu prüfen, ob diese Bildungsweise des Aceto-Cinnamons eine allgemeine ist, wurden noch Versuche zur Darstellung des *Benzophenols* aus Bittermandelöl und Phenol, sowie des Acetophenons aus Bittermandelöl und Methylalkohol angestellt. Die ersteren haben bis jetzt noch kein günstiges Resultat ergeben, wohl aber der zweite Versuch; hiernach bilden sich Ketone aus einem Alkohol und einem Aldehyd unter Austritt eines Mol. Wasser nur dann, wenn der

Alkohol der fetten Reihe angehört. Jedoch verläuft auch hierbei die Reaction in wesentlich anderer Richtung, denn es musste immer sehr viel Material verwendet werden, um das entstehende Keton sicher nachweisen zu können. Offenbar bilden sich der Hauptsache nach Verbindungen, welche ihrer Constitution nach mit denjenigen übereinkommen, die A. Baeyer durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenole erhalten hat. In der That wurde in den genannten Fällen immer das Auftreten beträchtlicher Mengen von Farbstoffen beobachtet. (Ber. ch. Gesch. **6**. 257.)

C. Engler und **A. Leist** haben beobachtet, dass das *Acetophenon* (aus Bittermandelöl und Methylalkohol durch Einwirkung von wasserfreiem Chlorzink dargestellt) sich nicht mit schwefligsauren Alkalien verbindet. Auf Grund der Angaben von E. Schmidt (Ber. chem. Gesch. **5**. 599, C.-Bl. 1872. 613), wonach auch die aromatischen die Methylgruppe enthaltenden Ketone sich mit Leichtigkeit mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden sollen, wäre zu erwarten gewesen, dass auch die Verbindung des Acetophenons mit sauren schwefligsauren Alkalien leicht entsteht. Auch abgesehen von dem eben erwähnten negativen Resultate liegt übrigens noch sehr wenig Material vor, auf Grund dessen die Frage, ob sich aromatische Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien überhaupt verbinden oder nicht, sich entscheiden liesse. Auch die Thatsache, dass sich das Acetocinnamon mit saurem schwefligsauren Kali vereinigt, ist nicht entscheidend, da diese Verbindung in dem vorliegenden Falle sich mehr als Keton einer Phenylakrylsäure verhält, insofern der Benzolkern mit dem $\Theta\Theta$ des Ketons nur in entfernter Verbindung steht. (Ber. chem. Gesch. **6**. 258.)

M. Ballo, Ueber die Einwirkung des *Oxalsäureäthyläthers auf Naphtylamin*. Erhitzt man 1 Mol. oxals. Aethyl mit 1 Mol. Naphtylamin mit wenig Alkohol von etwa 90 p. c., so erhält man das *Naphtylaminsalz der Naphtyloxaminsäure*, $\Theta_2\Theta_2{}^{NH\Theta_{10}H_7}_{\Theta H}, \Theta_{10}H_7NH_2$. Sie bildet sich in noch reichlicherer Menge, wenn 1 Mol. Aether mit 2 Mol. Naphtylamin erhitzt werden. Dieses Salz entsteht demnach nach folgender Gleichung:

$$\Theta_2\Theta_2{}^{\Theta\Theta_2H_5}_{\Theta\Theta_2H_5} + 2\Theta_{10}H_7NH_2 + H_2\Theta = 2\Theta_2H_5\Theta H + \Theta_2\Theta_2{}^{NH\Theta_{10}H_7}_{\Theta H\Theta_{10}H_7NH_2}.$$

Schöne weisse Nadeln, Schmelzp. 154°, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether. — Erhitzt man aber überschüssigen trocknen Oxalsäureäther mit Naphtylamin einige Zeit lang zum Kochen, so erhält man den *Aethyläther der Naphtyloxaminsäure*, welcher nach der Gleichung

$$\Theta_2\Theta_2{}^{\Theta\Theta_2H_5}_{\Theta\Theta_2H_5} + \Theta_{10}H_7NH_2 = \Theta_2\Theta_2{}^{NH\Theta_{10}H_7}_{\Theta\Theta_2H_5} + \Theta_2H_5\Theta H$$

entsteht. Büschelförmig gruppirte Nadeln, Schmelzp. 106°; löslich in Alkohol, besonders in heissem, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Aether. — Die freie *Naphtyloxaminsäure*, $\Theta_2\Theta_2{}^{NH\Theta_{10}H_7}_{\Theta H}$, lässt sich durch verdünnte Salzsäure aus dem oben beschriebenen Naphtylaminsalze abscheiden; sie bildet feine, büschelförmig gruppirte Nadeln; auch aus dem Aethyläther kann man sie durch Verseifung mit Barytwasser und Zerlegung des gebildeten Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Schmelzp. der Krystalle bei 175°; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, schwer in kaltem Wasser, aber leichter in heissem. Von Salzen wurden dargestellt das Kaliumsalz, das Bariumsalz und das Calciumsalz. Mischt man die alkoholische Lösung von 1 Mol. Methyloxalat mit 2 Mol. Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht kein Derivat der Oxaminsäure, sondern *neutrales oxalsaures Naphtylamin*. Die Umsetzung geht also nach folgender Gleichung von Statten:

$$\Theta_2\Theta_2{}^{\Theta\Theta H_3}_{\Theta\Theta H_3} + 2\Theta_{10}H_9N + 2H_2\Theta = (\Theta_{10}H_9N)_2H_2\Theta_2\Theta_4 + 2\Theta H_3\Theta H.$$

(Ber. Chem. Ges. **6**. 247.)

A. W. Hofmann, Zur Geschichte der *violetten Rosanilinderivate*. F. Hobrecker in Crefeld hat einen schön violetten Farbstoff durch Einwirkung von Benzylchlorid und Methyljodid auf Rosanilin in methylalkoholischer Lösung dargestellt. Derselbe hat nach des Vf's. Analyse die Formel $\Theta_{42}H_{40}N_3J$ und ist das *Jodmethylat des tribenzylirten Rosanilins:*

$$\Theta_{42}H_{40}N_3J = \Theta_{20}H_{16}(\Theta_7H_7)_3N_3.\Theta H_3J.$$

Er entsteht also nach der Gleichung:

$$\Theta_{20}H_{19}N_3,H_2\Theta + 3\Theta_7H_7Cl + \Theta H_3J = \Theta_{20}H_{16}(\Theta_7H_7)_3N_3,\Theta H_3J + 3HCl + H_2\Theta.$$

(Ber. Chem. Ges. **6**. 263.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

Eug. Peligot, Ueber die Vertheilung von *Kali und Natron in den Gewächsen*. Die Versuche, welche Vf. mittheilt, thuen dar, dass die Bohnen unter keinen Umständen Natriumsalze aus der Erde aufnehmen. (C. r. **76**. 1113.)

E. Donath, Zur Kenntniss der *Wachholderbeeren*. Vf. hat bei der Untersuchung der Wachholderbeeren auf ihre Bestandtheile folgende Resultate erhalten:

Wasser	29,44 p. c.	Hartes braunes Harz (des alkohol. Auszuges)	1,29 p. c.
Aetherisches Oel	0,91	bitterschmeckende, von Steer Juniperin genannte Substanz	1,37
Ameisensäure	1,86	Pectin	0,73
Essigsäure	0,94	Proteïnsubstanzen	4,45
Aepfelsäure gebunden	0,21	Zucker	29,65
Oxalsäure	—	Cellulose	15,83
Wachsähnliches Fett	0,64	Mineralsubstanzen, als Asche gewogen	2,33
Grünes Harz (des ätherischen Auszuges)	8,46		

(Pol. J. **208**. 300.)

A. Müntz, Ueber die Zusammensetzung des durch *Auskochen von Thierhaut* mit Wasser unlöslich bleibenden Theiles. Dieser Theil behält sein ursprüngliches Aussehen bei, ist nicht löslich in Ammoniak, wohl aber in ammoniakalischer Kupfer- und Zinklösung. Seine Zusammensetzung ist im Mittel 54,53 C, 6,83 H und 14,39 N. (C. r. **76**. 1024.)

E. Schulze, Ueber die *Zusammensetzung des Wollfettes* (Forts. von C.-Bl. 1873. 169). Ausser dem Cholesterin kommt im Wollfette noch ein zweiter Alkohol vor, welcher nach der Formel $C_{26}H_{43}\,OH$ zusammengesetzt, also isomer mit Cholesterin ist; Vf. nennt ihn Isocholesterin. Dieses krystallisirt aus Aether und Aceton in durchsichtigen feinen Nadeln, scheidet sich dagegen aus Alkohol in gallertartigen Massen oder weissen Flocken ab; schmilzt bei 137—138°, löst sich leicht in heissem Eisessig und scheidet sich beim Erkalten daraus in Verbindung mit Essigsäure in Form von weissen Flocken aus. Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt: den Benzoësäure-Isocholesterinäther, $C_{26}H_{43}.O.C_7H_5O$, den Essigsäure-Cholesterinäther und das Isocholesterinchlorid. (Ber. Chem. Ges. **6**. 251.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

de Gouvenain, Untersuchung der *Mineralwässer von Vichy*, Bourbon-l'Archambault und Néris, besonders auf Jod, Brom u. Fluor. Das Wasser von Vichy (Quelle der grande Grille) ist jodfrei, enthält jedoch 0,0008 Grm. Brom und 0,0076 Grm. Fluor im Liter. Im Wasser von Bourbon-l'Archambault wurden deutliche Spuren Jod, 0,00684 Grm. Brom und 0,00268 Grm. Fluor im Liter nachgewiesen. Das Wasser von Néris ergab deutliche Mengen von Brom und Jod und 0,00614 Grm. Fluor. (C. r. **76**. 1063; Ber. Chem. Ges. **6**. 623.)

C. Osterland u. P. Wagner, Beitrag zur Kenntniss der *Vesuvasche*. Nach A. Scacchi entstehen die vulkanischen Aschen dadurch, dass die in die flüssige Lava eingebetteten festen Theilchen (Leucit bei der Vesuvlava) durch heftige Dampfströme herausgerissen u. in die Luft entführt werden (Ztschr. d. deutschen geol. Ges. 1873. 545). Rammelsberg dagegen hat gezeigt, dass die Zusammensetzung der Asche nicht mit derjenigen der krystallinischen Einschlüsse, sondern mit der Zusammensetzung der Lava selbst übereinstimmt, woraus sich ergiebt, dass die vulkanische Asche verstäubte Lava ist. Die Resultate, welche die Vff. durch die Analyse einer von D. C. Splitberger am 18. April 1872 bei vollkommener Windstille in Neapel gesammelten Asche erhalten haben, bestätigten diese Ansicht von Rammelsberg. Die Analysen ergaben im Mittel: 47,64 Kieselsäure, 24,91 Thonerde, 4,86 Eisenoxyd, 3,60 Eisenoxydul, 3,52 Magnesia, 12,89 Kalk, 1,41 Kali und Natron, 0,90 Phosphorsäure, ausserdem noch unbestimmbare Mengen von Schwefel und Schwefelsäure. Die Zusammensetzung der Asche stimmt mit der von Rammelsberg untersuchten überein. Nur in 2 Punkten zeigt sich eine Differenz: Während R. 9,63 p. c. Alkalien fand, erhielten die Vff. nur 1,41; ferner führt R. keine Phosphorsäure mit an. (Ber. Chem. Ges. **6**. 285.)

7. Analytische Chemie.

F. Hamel, *Bestimmung des Sauerstoffes in Wasserstoffsuperoxyd* und anderen Flüssigkeiten auf volumetrischem Wege. Wenn man in ein mit Gasableitungsrohr versehenes Gefäss eine bestimmte Menge Wasserstoffsuperoxyd bringt und Tropfen für Tropfen aus einer Bürette eine Lösung von übermangansaurem Kali hinzusetzt, so entfärbt sich letzteres und Sauerstoff entwickelt sich, welcher in einer graduirten Röhre aufgefangen werden kann. Sobald sich die Lösung nicht mehr entfärbt, ist der Versuch beendigt. Man liest nun an

der Bürette die Menge des verbrauchten übermangansauren Kalis und an der graduirten Röhre die Menge des entwickelten Sauerstoffgases ab u. berechnet, wie viel 1 C.-C. Uebermangansäure-Lösung Sauerstoff repräsentirt. So erhält man eine titrirte Flüssigkeit, welche dazu dienen kann, den Sauerstoff direct zu bestimmen, natürlich nur in solchen Lösungen, in denen keine anderen auf das übermangansaure Kali wirkenden Substanzen vorkommen. (C. r. **76.** 1023.)

P. Thenard erinnert bei dieser Gelegenheit an seine *Methode zur Bestimmung des Ozons.* (C. r. **76.** 1023.)

Fr. Bode, Bestimmung des *Sauerstoffes in Bleikammergasen.* (Pol. J. **208.** 222.)

Ferd. Tiemann, Zur *Beurtheilung der Methoden der Wasseranalyse.* (Ber. Chem. Ges. **6.** 278.)

E. Feltz, Ueber *Zuckerbestimmung.* Vf. bestätigt, dass Rohrzucker die Kupferlösung in der Siedehitze reducirt. (C. r. **76.** 1040.)

Rich. Godeffroy, Kurze *Methoden der Harnanalysen.* (Wittstein's Vrtljhrschr. **22.** 398.)

C. Puscher, *Entdeckung des Fuchsins* in Fruchtsäften. Man taucht den Faden von Wolle oder Seide in die zu untersuchenden Säfte. Die Färbung durch natürlichen Fruchtsaft wäscht sich nämlich in Wasser völlig wieder aus, mit Fuchsin versetzter Saft dagegen färbt Wolle und Seide bleibend rosa. (Abhandl. d. naturf. Ges. zu Nürnberg, 1872. S. 14.)

8. Technische Chemie.

L. l'Hôte, Ueber die industrielle *Bereitung des schwefelsauren Ammoniaks* aus stickstoffhaltigen Abfällen. Die Abfälle (Wolle, Haut, Leder, Horn, Federn, Schwämme etc.) werden mit 10proc. Kalilauge in gelinder Wärme behandelt, die Lösung mit Kalkhydrat verdickt, getrocknet und dann in gusseisernen Cylindern destillirt, die entweichenden Gase werden in Schwefelsäure aufgefangen. (C. r. **76.** 1080.)

S. Jordan, Ueber die Bedingungen der *Erzeugung siliciumreichen Gusseisens.* Vf. hatte Gelegenheit, zu Heerdt bei Düsseldorf Beobachtungen über diesen Gegenstand zu machen. In Folge einer Reparatur im Gebläse des Hohofens musste der Gang desselben wegen Mangel an Wind sehr verlangsamt werden, wodurch sich die Temperatur des Windes bedeutend erhob. Mit Zuschlägen, welche 50 p. c. Silicium, 16 p. c. Thonerde, 33 p. c. Kalk und 1 p. c. Manganoxydul enthielten, wurde ein Roheisen gewonnen, welches 7,90 p. c. Silicium, 0,72 p. c. Phosphor und 2,16 p. c. Kohlenstoff enthielt. (C. r. **76.** 1086.)

E. de Haën, Ueber die radicale *Beseitigung des Kesselsteines.* Die Bestandtheile des Dampfkesselspeisewassers, welche beim Verdampfen sich unlöslich abscheiden und Kesselstein bilden, resp. als Kesselsteinbilder in Betracht kommen, sind kohlensaurer Kalk und Gyps. Einem Wasser also, welches die Fähigkeit, durch Verdampfen Kesselstein zu bilden, verlieren soll, müssen diese Salze entzogen werden, bevor es in den Kessel gelangt. Vf. erreicht dies im Allgemeinen auf folgende Weise. Man setze dem Wasser Chlorbariumlösung in genügender Menge zu und füge dann unter fortwährendem Umrühren Kalkmilch zu, bis man bemerkt, dass der Niederschlag sich zusammenballt, d. h. bis derselbe nach kurzer Ruhe als deutlich wahrnehmbare Flocken in der sich klärenden Flüssigkeit schwimmt. Hierauf rühre man noch eine Minute, und man wird dann beobachten können, wie die Kalkflocken auch den letzten Rest des fein vertheilten Barytniederschlages mit zu Boden reissen, so dass man nach sehr grosser Frist das klare Wasser vom Bodensatze ablassen kann. Die Erscheinung der Flockenbildung tritt, sobald die richtige Menge Kalk zugesetzt ist, mit grösster Schärfe ein, und bedarf es keiner Controllversuche, sobald man mit Vorsicht operirt. Bei auf 35—45° erwärmtem Wasser ist die Klärung in 10 Min. vollkommen beendet, kaltes Wasser scheidet den bei Weitem grössten Theil des Niederschlages ebenso schnell ab, nur hinterbleibt manchmal für einige Stunden eine sehr schwache Trübung, die indess einer so unendlich kleinen Menge Kesselstein bildender Salze entspricht, dass man dieselbe unberücksichtigt lassen kann, wenn man nicht in der Lage ist, die vollkommene Klärung abzuwarten. Der am Boden des Klärgefässes befindliche Niederschlag giebt einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Menge derjenigen Bestandtheile des Speisewassers, die bei Nichtanwendung der Reinigungsoperation in dem Dampfkessel als Kesselstein oder Schlamm sich abscheiden müssen, und möge man darnach den Werth der Methode beurtheilen. Von der Anwendung sehr grosser Reinigungsgefässe räth Vf. ab, da das Rühren resp. das gleichmässige Vermischen mit den zugesetzten Flüssigkeiten darin nur unvollkommen geschehen kann. Bei erwärmtem Wasser genügen 2 Gefässe von je 250 Cubikfuss Inhalt, um 10000 Cubikfuss pro 24 Stunden zu klären, und reichen 3 Klärgefässe aus, um dasselbe Quantum in 12 Stunden zu reinigen. Für einen kleineren Betrieb von 20—30 Pferdekraft kann man sich auch dreier oder mehrerer kleiner hölzerner Bottiche bedienen, etwa oben offener Palmölfässer von ca. 15 Ctr. Inhalt, von denen man eines als Klärwasserbassin zweckmässig in die Erde gräbt; der Heizer wird nach kurzer Uebung stets Zeit finden, in denselben ein entsprechendes Quantum Wasser zu reinigen. Vf. erbietet sich in jedem Falle, wo seine Vorschriften nicht ausreichen sollten, die ausgedehnten Kräfte seines chemischen Laboratoriums

gratis insofern zur Verfügung zu stellen, als er nach Einsendung einer Wasserprobe von ca. 2 Pfd. und Angabe der vorliegenden Uebelstände jeder Zeit bereit ist, Rathschläge zu ertheilen. Der Mittheilung ist ein gutachtlicher Bericht von KARMARSCH, RÜHLMANN und HEEREN beigefügt, wonach das de Haën'sche Verfahren als ein wirklich radicales bezeichnet wird, so dass bei Einführung desselben von Kesselstein kaum mehr die Rede sein kann. (Pol. J. **208**. 271.)

Roux und **Sarrau**, Versuche über die *Wirkung des Dynamits*. (C. r. **76**. 1089.)

A. Kühl, *Entzündungen bei Mahlmühlen* betreffend. (Pol. J. **208**. 177.)

Betrachtungen über die Wirkungsweise der ungeformten Fermente,

von

Dr. G. HÜFNER.

(Schluss.)

Zu denselben Vorstellungen nöthigen uns die Resultate, zu welchen BRÜCKE* bei seinen Verdauungsversuchen mit dem Pepsin gelangt war. Denn wenn wir sehen, dass dieselbe Menge Pepsin immer von Neuem wirksam wird, wenn nur durch passendes Nachsäuern mit verdünnter Phosphorsäure stets frische Fibrinflocken, die es verdauen soll, zur Quellung gebracht, ihm also in einem minder resistenten Zustande geboten werden, und dass überhaupt schon die auf solche Weise bewirkte Verdünnung des Gemisches den Verdauungsprocess beschleunigen hilft, so müssen wir annehmen: dies geschieht nur, weil auf solche Weise die Verflüssigung der Masse und die so sehr nothwendige Beweglichkeit der einzelnen Moleküle erzielt und so wiederum jene Begegnungen ermöglicht und vervielfältigt werden, an welche die Fermentwirkung, wie jede chemische Action, gebunden ist.

Es ergiebt sich aus einer derartigen Vorstellung von selbst, dass nur bei einer gewissen mittleren Verdünnung des Gemisches die Verdauungsgeschwindigkeit am grössten ist. Denn wird die Verdauung durch passende Verdünnung des Gemisches überhaupt erst möglich, so muss umgekehrt die Zahl jener Begegnungen durch weitere Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens, bei gleichbleibender Menge der auf einander wirkenden Moleküle, wiederum vermindert werden. Und es ist ferner begreiflich, dass auch jede Anhäufung der gebildeten Spaltproducte der Weiterverdauung hinderlich werden muss; hauptsächlich weil die Zahl der nutzlosen Zusammenstösse, welche das Fermentmolekül mit diesen Spaltmolekülen erfährt, mit wachsender Menge der letzteren zunimmt, während dagegen die Zahl derer, welche es mit den zu zersetzenden macht, geringer wird. Es wäre aber zweitens auch denkbar, dass die neu entstandenen Producte selbst durch eine Wechselwirkung mit dem Fermente die specifische Wirkung desselben erschwerten, in dem Sinne, der aus BUNSEN's oben angeführten Untersuchungen verständlich ist.

Auch der Umstand, dass das Pepsin nur in schwach sauren, am liebsten salzsauren, Flüssigkeiten wirksam ist, kann nach den bisherigen Betrachtungen nicht auffallend erscheinen. Auch er erklärt sich, wie alle in Rede stehenden Erscheinungen, aus der soeben gedachten Annahme, „dass die chemische Verwandtschaft die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Bereiche der chemischen Action vorhandenen Molekülen ausgeübt werden, mögen diese Moleküle an den chemischen Verbindungen theilnehmen oder nicht." Aber auch abgesehen hiervon erscheint dem Vf. die Gegenwart der Salzs. noch aus anderen Gründen als im höchsten Grade nützlich. Einmal bringt sie die Fibrinmasse vorher in einen gequollenen, d. h. gelockerten

---

* Wien. Sitzungsber. **43**. S. 613 u. ff.

Zustand. Durch die Anfüllung der Gewebstücken mit Flüssigkeit eröffnet sie gewissermassen Schleussen und Kanäle in's Innere der festen Massen, schiffbare Wege für die eindringenden Fermentmoleküle. Sodann ist nichts wahrscheinlicher, als dass sie sich auch chemisch mit einer Anzahl von Producten der Fermentwirkung verbindet; z. B. mit allerlei Amidosäuren, die an sich häufig, wie Tyrosin und Leucin, schwer lösliche Körper sind, mit verdünnten Mineralsäuren aber leicht lösliche Verbindungen geben. Indem also die Salzsäure derartige Verbindungen eingeht, befördert sie wiederum die Verflüssigung des Gemisches und die Fortschaffung der Trümmer aus dem Gebiete der lebhaften Action.*

Das eben Mitgetheilte wird genügen, um die Behauptung zu rechtfertigen, dass allerdings auch betreffs der beiden übrigen Punkte wenigstens einige Fermente, über welche allein bis jetzt einzelne methodische Versuche angestellt sind, sich mit den gewöhnlichen katalytisch wirkenden Körpern in eine Reihe stellen lassen. Es erübrigt jetzt nur noch die Erörterung etwaiger Vorstellungen über gewisse physikalische Eigenschaften der Fermentmoleküle selbst, von Vorstellungen, zu denen man durch die aufmerksame Betrachtung einiger weiterer Bedingungen ihrer Wirksamkeit gedrängt wird.

Durch eine Reihe von Versuchen Seitens verschiedener Forscher ist festgestellt, dass das Maximum der Wirksamkeit einzelner Fermente an ein Intervall zwischen bestimmten Temperaturgrenzen gebunden ist, und dass sie ihre specifische Fähigkeit für immer einbüssen, wenn man ihre Lösung rasch bis zur Siedehitze erwärmt. Umgekehrt weiss man, dass z. B. das Emulsin, einmal in trockenem Zustande, dreist bis auf 100^{0} erhitzt werden darf, ohne seine specifische Wirksamkeit zu verlieren.

Ist es nach den vorausgegangenen Betrachtungen leicht verständlich, warum gerade eine gewisse mittlere Temperatur für eine ganz bestimmte Art der Zersetzung am passendsten ist, und warum namentlich die Fermentwirkung um so langsamer geschieht, je mehr nach unten von jenem Mittel die eben statthabende Temperatur entfernt ist**, so nöthigt uns wiederum der Umstand, dass auch bei Zunahme der herrschenden Temperatur über eine gewisse Grenze hinaus die Fermentwirkung langsamer und langsamer wird, bis sie plötzlich erlischt, die Ueberzeugung auf, dass das Fermentmolekül selbst nicht von gar festem Gefüge ist. Vielmehr wird es wahrscheinlich, dass es von einer Temperatur ab, die zwischen $60-70^{0}$ liegt, bei Gegenwart und vielleicht unter Theilnahme von Wassermolekülen, entweder selbst eine Zersetzung erleidet, oder dass wenigstens von da ab eine Umlagerung der Atome in ihm stattfindet, welche nothwendig von einem totalen Verluste der früheren specifischen Befähigung begleitet ist. Und da nun die Anzahl der zerstörten Fermentmoleküle, wie dies bei jeder Dissociation der Fall ist, auch wiederum nur bei einer bestimmten Mitteltemperatur ihr Maximum erreichen wird, so kann die Fermentwirkung in einem höher erwärmten Gemische nicht mit einem Schlage stille stehn, sondern sie wird nur allmälig zu Ende gehen; und namentlich wird die Geschwindigkeit der Abnahme auch abhängig sein von der Zeit, während welcher die schädliche Temperatur anhält. Es werden z. B. innerhalb 10 Minuten, während deren die hohe Temperatur T'' dauert, ebensoviel Fermentmoleküle zerstört werden, wie während 20 Minuten bei der wenig niedrigeren Temperatur von T'. Für die Richtigkeit derartiger Betrachtungen liegen in der That bereits einige experimentelle Daten als

---

* Man wende hier nicht ein, dass gerade das Ausfällen in Form eines Niederschlages das sicherste Mittel sei, einen Körper dem lebendigen Treiben chemisch thätiger Kräfte zu entrücken. Bei der fortwährenden Agitation, in welcher sich z. B. Darmflüssigkeiten befinden, sind feste Partikelchen immer in Suspension. Dass diese aber bei zunehmender Menge das freie Spiel der eigentlichen Molecularbewegung in beträchtlichem Maasse stören müssen, ist leicht ersichtlich.

** Sollte nicht vielleicht der träge Stoffwechsel der Kaltblüter zum Theil auch mit diesem Umstande zusammenhängen?

Beweise vor. Sie wurden von KRONECKER durch Verdauungsversuche mit Pepsin gefunden.

Im Vorhergehenden hat sich gezeigt, wie der Organismus dieselben Wirkungen durch Anwendung von Fermenten erzielt, die uns im Laboratorium nur durch Benutzung hoher Wärmegrade entweder allein oder derselben im Vereine mit heftigen Agentien möglich sind. Es ergab sich so unverkennbar eine gewisse Aequivalenz zwischen Ferment- und Wärmewirkung. Aber schon die anfänglichen Betrachtungen machten andererseits klar, dass diese Gleichstellung für die Bezeichnung des eigentlichen Wesens der Fermentwirkung unzureichend ist. Hier nur noch ein Beispiel:

Das Molekül m bestehe aus 4 Atomen, a, b, c, d, welche unter einander so verbunden seien, dass a an b, b an c, c an d hänge. Die chemische Anziehung zwischen a und b, und diejenige zwischen c und d seien kleiner, als diejenige zwischen b und c. Dann könnte es uns doch einfallen, das Molekül m so zu zerlegen, dass gerade nur die Verbindung von b und c gelöst würde, die Atome a und b aber und wiederum c und d für sich verbunden blieben. Bei blosser Anwendung von Wärme wäre nun offenbar ein solcher Vorgang ganz unmöglich, während wir durchaus nicht wissen, ob nicht in manchen Fällen die Fermente durch Erzeugung einer gerade diesen und keinen anderen Zerfall bedingenden Paralyse Wirkungen von der bezeichneten Art hervorbringen.

Die Zurückführung der Wirkungsgrösse der Fermente auf die Wärme als absolutes Maass und der Vergleich der beiderseitigen Leistungen gewinnt indess sofort seine Bedeutung, sobald man über Wärmeökonomie im ganzen thierischen Körper Betrachtungen anstellt.

Bekanntlich ist die chemische Thätigkeit der vegetabilischen Zelle wesentlich charakterisirt durch die Aufgabe, Oxydationsproducte zu desoxydiren; die chemische Thätigkeit des Thierleibes dagegen durch eine vorzugsweise umgekehrte Tendenz. Adoptiren wir die Ausdrucksweise von J. R. MAYER, so müssen wir sagen: Aufgabe des Pflanzenlebens ist es, „chemische Differenz" zu erzeugen, Aufgabe des Thierlebens, „chemische Differenz" zu zerstören; und mit dieser Zerstörung, dieser Ausgleichung „chemischer Differenz" im Thierkörper, ist bezweckt die Hervorbringung „mechanischer Effecte."

Zerstört denn aber auch der thierische Organismus immer nur chemische Differenz? Erzeugt er niemals solche?

Jede Zerlegung organischer Moleküle, mag gleichzeitig eine Wasserzersetzung stattfinden oder nicht, kostet, wie wir sahen, den Chemiker im Laboratorium ansehnliche Quantitäten von Wärme. Diese Wärme wird gebraucht zur Ueberwindung chemischer Affinitäten, also eben zur Erzeugung chemischer Differenz.

Dieselben Zerlegungen oder ähnliche vollführen aber die Fermente innerhalb des lebendigen Leibes. Der ganze Verdauungsprocess gründet sich also in einer Reihe einzelner Vorgänge gerade auf die Erzeugung von chemischer Differenz. — Eine Reihe von Oxydationen complicirter Moleküle ist nur möglich, wenn diese letzteren vorher in einfache gespalten werden. Selbst der active Sauerstoff greift z. B. den Milchzucker nicht an, und Traubenzucker, in den Kreislauf gespritzt, vermag die Kohlensäurebildung nicht zu erhöhen. Dieser Körper muss vielmehr, scheint es, am bestimmten Ort erst durch ein Ferment (Milchsäureferment) in kleinere Moleküle zerspalten werden, an denen dann der Sauerstoff des Blutes seine oxydirenden Wirkungen äussern kann. — Um sein Brennmaterial in handlicher Form zu erhalten, muss es also der Organismus sich selbst zuerst zurichten. Dieses Zurichten kostet aber Kraft; denn es bedeutet abermals Erzeugung von chemischer Differenz.

Die Möglichkeit aller sicheren Berechnung, wie gross die hierzu nöthige Kraft sei, hört freilich aus Mangel an experimentellen Daten vor der Hand hier auf. Wir wissen bis jetzt noch nicht, ob der Kraftaufwand, ausgedrückt in Wärmeeinheiten, der bei der Milchsäuregährung die Ursache von der Umlagerung der Atome im Mole-

küle des Milchzuckers war, grösser oder kleiner ist, als der Wärmeeffect, der aus der neuen Zusammenlagerung derselben resultirt; ja wir wissen nicht, ob überhaupt diese ganze Umlagerung von einer bemerkbaren „Wärmetönung" begleitet ist.

Mit dem Namen „Wärmetönung" bezeichnet nämlich Vf. mit J. Thomsen ganz allgemein den thermischen Effect chemischer Umsetzungen, mag derselbe positiv oder negativ ausfallen, d. h. also, mag der Umsetzungsprocess von einer Entbindung oder von einer Absorption von Wärme begleitet sein. Jede solche „Wärmetönung" kann also auch ausgedrückt werden durch eine algebraische Summe, bestehend aus einem positiven und negativen Summanden, deren jeder wiederum in mehrere mit gleichem Vorzeichen zerfallen kann.

Zwischen dem positiven und dem negativen Summanden dieser Summe findet aber keinerlei Grössenbeziehung Statt. Wir können nicht sagen: der positive Summand, d. h. also die Menge der aus der neuen Zusammenlagerung resultirenden Wärme = A, ist eine Function des negativen Summanden, d. h. des zur Zerstörung der früheren Atom-Lagerung nothwendigen Kraftverbrauchs, = — B, oder A = f (B).

Deswegen giebt es auch keinerlei Grössenbeziehung zwischen der in einem gegebenen Zersetzungsfalle auftretenden Wärmemenge A und der katalytischen Kraft des Ferments, B, welche in jenem Falle verbraucht wird. Solche Grössenbeziehungen herrschen nur zwischen dem Widerstande, der bei der Zerreissung der Moleküle überwunden wird, und der Kraft, die ihn überwindet. Es muss also wohl eine bestimmte Beziehung obwalten zwischen der verbrauchten lebendigen Kraft des Ferments und seines Objectes, und der bei der Zersetzung des letzteren geleisteten Arbeit. Ist dies aber der Fall, so dürfen wir auch die Behauptung aufstellen, dass die Zersetzungserscheinungen, welche ungeformte Fermente vollbringen, nicht immer mit einem Wärmeverluste verknüpft zu sein brauchen.

Im Gegentheile werden sie eben so oft Wärme erzeugen, als unsere Berechnung, falls solche möglich ist, uns lehrt, dass sie mit positiver Wärmetönung verlaufen müssen.

Und so, sehen wir, sind nicht die Oxydationen die einzig mögliche chemische Quelle der thierischen Wärme*. Selbst die chemischen Zersetzungen, die für den experimentirenden Chemiker infolge der Unvollkommenheit seiner Methoden beinahe stets eine Veranlassung reichlichsten Wärmeverbrauchs, können für den lebendigen Thierleib die Ursache eines nicht zu verachtenden Wärmegewinnes werden, — Dank der Verwendung der katalytisch wirkenden Fermente. (Vortrag, gehalten in der physiol. Gesellschaft zu Leipzig; vom Verfasser mitgetheilt).

Kleine Mittheilungen.

Ein neues Fleischextract, von O. Leube. 1000 Grm. von Fett und Knochen ganz freien Rindfleisches werden fein zerhackt, in einen Thon- oder Porcellantopf gebracht und mit 1000 Cmtr. Wasser und 20 Grm. reiner Salzsäure angesetzt. Das Porcellangefäss wird hierauf in einen Papin'schen Topf gestellt, mit einem fest schliessenden Deckel zugedeckt und zunächst 10—15 Stunden gekocht (während der ersten Stunden unter zeitweiligem Umrühren). Nach genannter Zeit nimmt man die Masse aus dem Topfe und zerreibt sie im Mörser, bis sie emulsionsartig aussieht. Hierauf wird sie noch 15—20 Stunden lang gekocht, ohne dass der Deckel des Papin'schen Topfes gelüftet wird, dann wie eine Saturation bis fast zur Neutralisation mit kohlens. Natron versetzt und endlich

---

*Diese zweite Möglichkeit ist auch Robert Mayer nicht entgangen. In seinem bewundernswürdigen Aufsatze: „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel" (Die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften von J. R. Mayer, Stuttgart, 1867. S. 66) findet sich die Bemerkung: „Organische Stoffe können ohne Sauerstoffaufnahme durch chemische Veränderungen Wärme entbinden; dies beweist der Process der geistigen Gährung."

bis zur Breiconsistenz eingedampft, in 5 Portionen (à 250 Grm. Fleisch) abgetheilt und in Büchsen verabreicht. Der Preis einer Büchse stellt sich auf 10—12 Sgr. Vf. hat dieses Mittel von ganz ausgezeichnetem Erfolge gefunden, bei den verschiedensten Magenkrankheiten und überall da, wo die Darmschleimhaut vor stärkeren Reizen bewahrt werden muss, namentlich hat er dasselbe bei Typhusreconvalescenten vielfach mit Nutzen gereicht. Er giebt es entweder rein oder in Fleischbrühe, welcher je nach dem Geschmacke des Patienten etwas Liebig'sches Fleischextract zugesetzt werden kann und zwar so lange, als es dem Kranken nicht überdrüssig wird, in welchem Falle nebenbei Milch mit gestossenem Zwieback verabreicht wird. (Berl. Klin. Wochenschr. 1873. 195; N. Jahrb. Pharm. **39.** 225.)

Ueber die Bereitung dieses Extractes hat R. Mirus Versuche angestellt. Zuerst wurde Wasser mit 1 p. c. Salzsäure verwendet und demnach 250 Grm. des sehr fein gewiegten Fleisches in eine Mineralwasserflasche von $^1/_2$ Quart Inhalt gegeben unter Zusatz von so viel salzsaurem Wasser, dass die Flasche ca. $^3/_4$ angefüllt wurde. Die verkorkte und verdrathete Flasche wurde etwa $^1/_4$ St. hindurch stark geschüttelt, bis sich alle Klumpen zertheilt hatten, hierauf in einen Dampfkochtopf von hoher Form gestellt, der 5—6 solcher Flaschen fasst, das nöthige Wasser hineingegeben und über Gasfeuer 15 Stunden ununterbrochen erhitzt. Ein dreifacher Bunsen'scher Brenner genügte dabei völlig, um die nöthige Spannung zu erzielen. Die Flaschen wurden alsdann herausgenommen, abermals stark geschüttelt, bis wieder eine gleichmässige Masse entstanden war, und die Erhitzung ferner noch 15 Stunden fortgesetzt. Die Fleischabkochung wurde hierauf mit kohlensaurem Natron völlig neutralisirt und zuerst in dieser sehr flüssigen Form verabreicht. Es zeigte sich bald, dass sie verschiedenen Patienten nicht wohl zusagte, und da auch die Zersetzung ziemlich rasch erfolgte, wurde die Lösung später immer im Wasserbade zur Breiconsistenz verdampft abgegeben. Nach der Appert'schen Methode erhitzt, hielten sich Proben des Präparates wochenlang unverändert; grössere Mengen würde man wahrscheinlich in Blechbüchsen auf diese Art gut conserviren können. — Die im Dampfbade bis zur Trockne gebrachte Fleischlösung hält sich in dicht verschlossenen Gläsern gut, beim Gebrauche kann sie durch Zusatz von heissem Wasser wieder zur Extractconsistenz gebracht werden. Da es darauf ankam, zu versuchen, ob es möglich sei, die Muskelfaser durch die Kochung unter erhöhtem Drucke so weit zu verändern, bis ein völliges Zerfallen derselben eingetreten sein würde, so dass die Querstreifung der Faser unter dem Mikroskope nicht mehr wahrnehmbar wäre, wurde der Säurezusatz in verschiedenen Verhältnissen vermehrt und dabei auch zugleich das Kochen nach 10, 15 und 20 Stunden unterbrochen; indessen zeigte sich, dass, wenn nicht die Säure in einer für die Praxis zu grossen Menge zugesetzt wird, der Zerfall der Faser bei dem modificirten Verfahren nicht rascher und vollständiger vor sich geht. Dagegen stellte sich so viel heraus, dass der Gehalt an Salzsäure gut auf 2 p. c. vermehrt werden kann, ohne dass das breiförmige Präparat zu stark gesalzen schmeckt.

Es wurden vom Vf. zugleich auch Versuche mit einem zweiten Dampfkochtopfe neuerer Construction vorgenommen, der mehr breit als hoch ist. Man erhält dieselben jetzt in den meisten Eisenwaarenhandlungen, da sie sich auch für die Küche bewährt haben. Der zu den Versuchen benutzte Topf fasst reichlich 7 Lit. Wasser. Der Durchmesser beträgt im Lichten 31 Cmtr., die Tiefe 11 Cmtr.; er ist innen emaillirt. Die Emaille wird vom Wasser mit 2 p. c. Salzsäure beim Kochen zerstört und abgelöst. Für diese flache Form, in welcher das Kochen rascher erfolgt, empfiehlt es sich, statt der Flaschen eine porcellanene Schüssel als Einsatzgefäss zu benutzen. Die für obigen Topf passendste Grösse hat im Durchmesser 22 Cmtr. bei 8 Cmtr. Tiefe, es können 2500 Grm. Fleisch auf einmal darin verarbeitet werden. Das fein gehackte und gewiegte, ausser von Fett und Knochen auch von Haut und Sehnen vorher sorgfältig befreite beste Ochsenfleisch wird mit dem Wasser gut gemischt. Es genügt, die Schüssel mit einem gut schliessenden Teller zu bedecken, denn es zeigte sich, dass das die Schüssel umgebende Wasser keine Salzsäure enthält, weshalb ein dichterer Verschluss nicht geboten ist. Das Wasser ist allerdings in diesem Dampfkochtopfe nach 6 Stunden verdampft und muss erneuert werden, weil trotz der gut geschliffenen Flächen zwischen Deckel und Topf viel Dampf entweicht. Nach weiteren 6 Stunden wird dann abermals Wasser nachgegossen, gleichzeitig das Fleisch mit einer Pistille möglichst fein zerrieben und die Kochung unter wiederholtem Nachfüllen von Wasser im Ganzen 30 Stunden hindurch fortgesetzt. Nach des Vf's. Erfahrungen liefert die Kochung in Flaschen, obwohl viel umständlicher, eine feinere Masse und noch vollständigeres Zerfallen der Faser. Der Verbrauch des Leuchtgases schwankt hierbei zwischen 4—5 Cubikf. pro Stunde, so dass, wenn man wirklich gewissenhaft die Zeit von 30 Stunden einhält, zu einer Kochung 120—150 Cubikf. verbraucht werden. Nach einer Kostenberechnung, die Vf. giebt, stellt sich der Preis für 4 Portionen (à 250 Grm.), bereitet aus 2 Pfd. Fleisch, auf 48 Sgr. (Pharm. Centralh. **14.** 181.)

Technische Notizen.

Knochenzubereitung zu Düngungszwecken. Wenn es sich darum handelt, Knochen zu Düngungszwecken verwendbar zu machen, ohne sie auf einer Knochenmühle verkleinern zu können, wie es in einer Wirthschaft wohl vorkommen kann, so wird man die Wirkung der chemischen und physikalischen Naturkräfte mit Vortheil in Anspruch nehmen. Unter den verschiedenen Methoden, die man zur Auflösung der Knochen verwendet, verdient vor Allem die Mischung mit Holzasche erwähnt zu werden. Abgesehen davon, dass jeder lästige Geruch und damit auch das Entweichen düngender Stoffe vermieden wird, geht die Auflösung rasch und vollkommen von Statten. Die Knochen bilden schliesslich ein ziemlich feines Pulver, welches in Vereinigung mit der Holzasche ein vorzügliches, an Phosphorsäure und Kali reiches Düngemittel abgiebt. Das Verfahren ist folgendes: Je nach dem Vorrathe an Knochen wird eine 3 bis 4 Fuss tiefe, beliebig lange Erdgrube ausgehoben, in welche nun in Schichten von beiläufig $^1/_2$ Fuss Mächtigkeit abwechselnd Holzasche und die ganzen unzerkleinerten Knochen eingelagert werden. Zu unterst u. zu oberst kommt Holzasche und wird jede Lage derselben vollkommen mit Wasser gesättigt. In Zwischenräumen von beiläufig 3 Fuss werden dann Stangen bis auf den Grund des Haufens eingerammt; dieselben haben, ähnlich den Pfählen bei Composthaufen, den Zweck, dem in Gährung befindlichen Haufen die nöthige Feuchtigkeit zuführen zu können, indem man dieselben immer nach Verlauf von 8 bis 10 Tagen herausholt und in die Höhlung so viel Wasser eingiesst, als zur Sättigung der Holzasche nothwendig ist. Nach 8 Wochen wird der ganze Haufen umgestochen, die Holzasche und die bereits mürbe gewordenen Knochen vermischt und neuerdings der Gährung überlassen, wobei aber, wie früher, die nothwendige Feuchte zugeführt werden muss. Nach weiteren 3 Monaten, während welcher die Masse noch zwei bis drei Mal umgestochen wird, ist die Auflösung der Knochen vollendet und zwar so vollkommen, dass nur von den allerstärksten Schenkel- u. Schädelknochen grössere Stücke übrig bleiben, die ausgeschieden und einem anderen Haufen zugesetzt werden.

Diese aus Russland zu uns gekommene Methode der Knochenauflösung sei hiermit allen Fachgenossen empfohlen. Die Wirkung derselben ist bei allen Feldfrüchten ganz ausserordentlich, so dass es scheint, als gingen die Salze der Knochen und der Asche Verbindungen ein, welche sehr löslich sind und die sofortige Aufnahme durch die Pflanzenwurzel ermöglichen.

Wo es an Holzasche mangelt, da wird man zum Pferdemiste seine Zuflucht nehmen müssen. In viereckige Erdgruben werden die Knochen, welche früher einige Tage hindurch in Wasser gelegen haben, schichtenweise mit Pferdemist eingelagert und jede Schicht mit der vom Wässern der Knochen gewonnenen Lauge und mit Wasser reichlich begossen. Die Knochen werden in Schichten von drei Zoll, der Pferdemist in Schichten von 12 Zoll eingelagert und die Grube dann mit einer starken Erddecke gut verschlossen. Nach 10 Monaten ist die Auflösung der Knochen ebenfalls beendet und kann deren Anwendung erfolgen.

Beide Methoden haben sich in der Praxis bewährt und verdienen dort, wo Knochen zur Düngung verwendet werden, die vollste Berücksichtigung. Schneller als auf die angegebenen Weisen geschieht die Auflösung mittels verdünnter Schwefelsäure; allein die hohen Preise derselben, sowie die sich entwickelnden stinkenden Ausdünstungen, die jedenfalls gesundheitsschädlich sind, lassen diese Art der Präparation weniger anwendbar erscheinen und dies um so mehr, als die Manipulation mit Schwefelsäure bei ungeübten Leuten nie ohne Gefahr ist. (Pharm. Centralh. **18.** **230.**)

Eine Vorschrift zur Bereitung eines guten Rosinenweines, den spanischen Weinen an Geschmack gleich oder ähnlich, giebt der Küfermeister L. Leibach. Man giesst auf 10 Kilogrm. auserlesene, von den Stielen befreite grosse Rosinen, welche gut ausgekernt und etwas zerstampft sein müssen, 150 Liter guten Landwein und rührt tüchtig um. Alsdann bereitet man sich eine Auflösung von 4 Kilogrm. feinstem Farinzucker (nicht Runkelrübenzucker) in 4 bis 5 Lit. Wasser unter beständigem Kochen und rührt, wenn die Masse erkaltet ist, diese in den mit Rosinen versetzten Wein. Hiernach giesst man eine Auflösung von 9 Grm. doppeltkohlens. Kali in der erforderlichen Menge Wasser in die Masse und gleich darauf eine Lösung von 6 Grm. Weinsteins. in wenig Wasser. Das Fass spundet man lose zu, bewegt es tüchtig durch Hin- und Herschütteln und bringt es, ist dieses geschehen, an einen mässig warmen Ort. Der Spund wird alsdann entfernt. Nach Ablauf von 4 Wochen setzt man noch 2 Kilogrm. Farinzucker und nach Ablauf von weiteren 6 Wochen das gleiche Quantum hinzu. Nach 8—10 Wochen ist die Gährung beendigt. Man kann den Wein alsdann mit Gelatine, Hausenblase oder Eiweiss schönen und auf Flaschen ziehen. Er hat einen vortrefflichen, den spanischen Weinen sehr nahe kommenden Geschmack erhalten. (Wiederhold's Gewerbebl.; Pharm. Centralh. **18.** **231.**)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Nº 30. **Chemisches Central-Blatt.** 23. Juli 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Schützenberger und **Riesler**, Einwirkung von in Wasser gelöstem *Sauerstoff auf Reductionsmittel.* Die Vff. hatten früher beobachtet, dass bei der Titration des Sauerstoffs im Wasser mit Hydrosulphit, dessen Gehalt mit Kupferoxydlösung bestimmt ist, genau nur halb so viel Lösung verbraucht wird, als man nach der directen Bestimmung des Sauerstoffs mit der Quecksilberluftpumpe hätte erwarten sollen. Sie hatten diese Anomalie erklärt, indem sie annahmen, dass das Kupferoxydsalz das Hydrosulphit nicht in Disulphit, sondern in das Salz einer Thionsäure verwandelt. Nach den neueren Versuchen verhält sich die Sache ganz anders; in beiden Fällen wird das Hydrosulphit zu Disulphit, aber bei der Oxydation wirkt nur die Hälfte des gelösten Sauerstoffs; die andere Hälfte fixirt sich nach den Vffn. auf das Wasser und erzeugt wahrscheinlich Wasserstoffsuperoxyd; sie kann durch die Luftpumpe nicht ausgetrieben werden. Wie Hydrosulphit verhält sich auch das ammoniakalische Kupferoxydul; dagegen absorbirt die alkalische Lösung des Zinnoxyduls die Totalität des gelösten Sauerstoffs. Wird die Titration zwischen 40 u. 50° ausgeführt, so wird diese Schwierigkeit beseitigt; wenn man folgendermaassen verfährt, so erhält man direct die Menge Sauerstoff aus dem Volumen der verbrauchten, mit Kupfersalz titrirten Hydrosulphitlösung. Man benutzt als Titrirgefäss eine Woulff'sche Flasche mit 3 Hälsen; durch den mittleren gehen die Ausflussspitzen zweier Büretten, durch die beiden äusseren ein Einfuhr- und Abfuhrrohr für Wasserstoff und ein Trichterrohr mit Hahn zur Einführung des fraglichen Wassers. Man bringt 250 C.-C. Wasser von 50—60°, 100 C.-C. Indigolösung ein (1 C.-C. entsprechend 0,03 C.-C. Sauerstoff), und entfärbt die Lösung genau durch das Hydrosulphit; darauf lässt man das zu untersuchende Wasser einfliessen und fügt von Neuem Hydrosulphit zu bis zur Entfärbung. Die so hohen Resultate, welche die Vff. früher bei der Bestimmung des Sauerstoffs im Blute erhalten haben, müssen zum Theile auch auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückgeführt werden. Nach der vorstehenden Methode ausgeführte Bestimmungen ergaben im Ochsenblute 24—28 C.-C. Sauerstoff in 100 C.-C. (C. r. **76**. 1214; Ber. Chem. Ges. **6**. 678.)

Raoult, Einwirkung von *Ammoniak auf salpetersaures Ammoniak.* Salpetersaures Ammoniak verflüssigt sich in Ammoniakgas, wobei die Zusammensetzung des Productes mit der Temperatur variirt. Bei — 10° absorbiren 100 Grm. des Salzes 52,5 Grm. Ammoniak, entsprechend der Formel $NO_3(NH_4) + 2NH_3$. Bei noch niedrigerer Temperatur wird die Verbindung fest, mit dem spec. Gew. 1,05. Beim Erwärmen verliert sie wieder Ammoniak und verwandelt sich bei 28,5° in eine feste Masse von der Formel $NO_3(NH_4) + NH_3$. Bei weiterem Erhitzen verliert sie auch dieses Ammoniak noch und bei 80° hinterbleibt reines Nitrat. (C. r. **76**. 1261.)

A. Gélis, Einwirkung von *Schwefel auf Arsen.* Bei Ueberschuss von Arsenik entsteht immer AsS, das eine korallenrothe krystallinische Masse bildet und von dem Realgar des Handels vollständig verschieden ist. Bei Ueberschuss von Schwefel scheint sich ein

Persulphid AsS_5 zu bilden, denn Schwefelkohlenstoff entzieht der Masse den überschüssigen Schwefel leicht, bis der Rückstand ungefähr As_2S_5 enthält, darüber ist die Einwirkung nur sehr langsam. Ammoniak löst As_2S_5 und lässt freien Schwefel; bei der Destillation geht zuerst Schwefel über, und es bleibt As_2S_3 im Rückstande, welches seinerseits bei höherer Temperatur zu As_2S_3 u. S_2 zerfällt. (C. r. **76**. 1205; Ber. Chem. Ges. **6**. 677.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

E. Reboul, Ueber die verschiedenen *Propylenchlorüre*. Von den vier theoretisch möglichen isomeren Verbindungen $C_3H_6Cl_2$ sind zwei bekannt, das Chlorpropylen und das Methylchloracetol. Vf. hat die beiden anderen, $CH_2Cl—CH_2—CH_2Cl$ u. $CH_3—CH_2—CHCl_2$, bereitet. Der Körper der ersten Formel, das *normale Chlorpropylen* entsteht nicht, wenn man Chlorallyl mit Salzsäure verbindet; es bildet sich dabei nur gewöhnliches Chlorpropylen. Man erhält diese Substanz leicht durch Erhitzen des normalen Brompropylens mit Quecksilberchlorid auf 160°; sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 117° siedet und bei 15° die Dichte 1,201 besitzt. Alkoholische Kalilauge spaltet Salzs. ab und erzeugt Chlorallyl, welches seiner Zeit Aethylallyläther liefert. Allylen verbindet sich direct mit Salzsäure und giebt Methylchloracetol, $CH_3—CCl_2—CH_3$. Endlich das Chlorid $CH_3—CH_2—CHCl_2$ entsteht, wenn man Propylaldehyd mit Phosphorpentachlorid erhitzt; es siedet zwischen 84 und 87° und besitzt einen eigenthümlichen zwiebelartigen Geruch. Verfasser bezeichnet es mit dem Namen *Chloropropyl*. (C. r. **76**. 1270; Ber. Chem Ges. **6**. 681.)

E. Bourgoin, Darstellung und Eigenschaften der *Oxymaleinsäure*. Vf. hat Oxymaleinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd auf brommaleinsaures Kali dargestellt. Man schüttelt die Lösung des Kaliumsalzes mit frisch gefälltem Silberoxyd, filtrirt das gebildete Bromsilber ab und fällt die Lösung durch Bleizucker. Sodann zersetzt man den ausgewaschenen Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und lässt aus Aether krystallisiren. Die Oxymaleinsäure, $C_4H_4O_5$, bildet zu Sternen gruppirte feine Krystalle, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Die Alkalisalze sind löslich; das unlösliche Sibersalz enthält $C_4H_2Ag_2O_5$ und verpufft beim Erhitzen. (C. r. **76**. 1265; Ber. Chem. Ges. **6**. 679.)

E. Mylius, Ueber einige *Kohlensäurederivate des Isobutyls*. Im Anschlusse an eine frühere Mittheilung (C.-B. 1873. 35) beschreibt Verfasser die Darstellung folgender Verbindungen:

1. Sulphoäthyldioxycarbons. Butyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5S\\C_4H_9O\end{matrix}\right\rangle CO$ 2. Sulphobutyldioxycarbons. Aethyl $\left.\begin{matrix}C_4H_9S\\C_2H_5O\end{matrix}\right\rangle CO$

3. Trisulphocarbonsaures Butyl $\left.\begin{matrix}C_4H_9S\\C_4H_9S\end{matrix}\right\rangle CS$ 4. Butyltrisulphocarbons. Natrium $\left.\begin{matrix}C_4H_9S\\NaS\end{matrix}\right\rangle CS$

Die 1. Verbindung wurde in folgender Weise gewonnen. Zu in einem gut gekühlten Kolben befindlichen Natriumäthylsulphid wurde tropfenweise fast die äquivalente Menge Chlorkohlensäurebutyläther hinzugefügt. Nachdem die sehr stürmische Reaction beendet war, wurde der breiig gewordene Kolbeninhalt gut durchgeschüttelt und im Wasserbade erwärmt, bis der Chlorkohlensäureäther vollständig verschwunden war. Nach Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct wurde der obenauf schwimmende Aether abgehoben, getrocknet und fractionirt, bis er einen constanten Siedepunkt zeigte. So in reinem Zustande gewonnen, bildet das sulphoäthyldioxycarbonsaure Butyl eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem gleichzeitig an Mercaptan und Kohlensäureäther erinnernden Geruch, von dem spec. Gew. 0,9939 bei + 10° und dem Siedepunkt 190—195°. Mit alkoholischer Kalilauge giebt der Aether bei niedrigerer Temperatur Mercaptangeruch und seidenglänglänzende Krystallnadeln, wahrscheinlich von butylkohlensaurem Kalium; beim Erwärmen mit überschüssigem Kaliumhydrat zersetzt er sich vollständig in Aethylmercaptan, Butylalkohol und kohlensaures Kali. Mit Ammoniak giebt er Aethylsulphhydrat und Butylcarbonat.

Die 2. Verbindung wurde nach derselben Methode unter Anwendung von Clorkohlensäureäthyläther und Natriumbutylsulphid gewonnen. Zersetzungen mit Ammoniak und Kali sind analog den eben genannten.

Um die 3. Verbindung darzustellen, wurde die conc. wässrige Lösung von trisulphocarbonsaurem Kalium, welche man durch Fällung einer wässrigen Lösung des Salzes mittels Alkohol gewinnt, mit Jodbutyl geschüttelt, in der Hoffnung, eine Umsetzung bei mittlerer Temperatur eintreten zu sehen. Da Letzteres jedoch nicht geschah, so wurde anfänglich bei 100°, schliesslich bei 130° digerirt. Die Steigerung der Temperatur auf 130° hatte jedoch den unangenehmen Erfolg, dass eine Umsetzung zwischen dem Wasser, dem

Jodbutyl und dem trisulphocarbonsauren Kalium in Kaliumhydrocarbonat, Jodkalium, Schwefelwasserstoff und Butylmercaptan stattfand. Trotzdem durch diese Nebenreaction viel Jodbutyl verbraucht worden war, genügte die Menge des gleichzeitig gebildeten Trisulphocarbonsäurebutyläthers doch, um ihn im reinen Zustande zu gewinnen. Er bildet eine orangerothe ölige Flüssigkeit von nur geringem Geruche, welche bei 285—289° siedet.

Die 4. Verbindung endlich wurde aus Natriumbutylsulphid durch Vereinigung desselben mit Schwefelkohlenstoff dargestellt. Der zugefügte Schwefelkohlenstoff wurde von dem Mercaptid unter starker Erwärmung gebunden und man erhielt ein quittengelbes Salz, welches nach dem Verdampfen des Kohlenstoffsulphids vollständig rein war. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in gelben, warzig gruppirten Nadeln. Bei mittlerer Temperatur wird es nur langsam von Wasser zersetzt, auf 100° damit erhitzt, geht es jedoch ziemlich schnell in Natriumhydrocarbonat, Schwefelwasserstoff und Butylmercaptan über. (Ber. Chem. Ges. **6**, 312.)

A. W. Hofmann, Ueber die *Darstellung des Jodphosphoniums.* Zu diesem Zwecke werden nach Baeyer's Vorschrift 100 Grm. Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 175 Grm. Jod gemischt und nach der Entfernung des Schwefelkohlenstoffs 50 Grm. Wasser in kleinen Portionen mit dem rückständigen Jodphosphor in Berührung gebracht, wobei sich jedesmal eine kleine Menge Jodwasserstoffsäure entbindet, welche man durch Wasser absorbiren lässt. Durch gelindes Erwärmen, welches bis zu schwacher Rothgluth gesteigert wird, lässt sich das gebildete Jodphosphonium in eine vorgelegte lange Röhre übertreiben, in welcher sich 120 Grm. der reinen Verbindung ansammeln. Im Laufe der letzten Jahre sind in des Vfs. Laboratorium zu wiederholten Malen grössere Mengen von Jodphosphonium dargestellt worden, wodurch man zu einem näheren Einblicke in den Process der Entstehung gelangte. Zunächst ergab sich durch Versuche von Mylius, dass von dem angewendeten Phosphor eigentlich kaum mehr als die Hälfte in der Reaction zur Wirkung gelangte, während der Rest als jodhaltiger amorpher Phosphor im Rückstande blieb. Der in Reaction tretende Phosphor erscheint theilweise im Jodphosphonium, theilweise als phosphorige, und theilweise als Phosphorsäure wieder, welche beiden Säuren der Reactionsrückstand an Wasser abgiebt. Der Phosphor war also in vier verschiedenen Formen wieder zu erhalten. Was das Jod anlangt, so findet es sich, abgesehen von der kleinen Menge, welche der amorphe Phosphor zurückhält, vorzugsweise im Jodphosphonium wieder, in kleinerer Menge aber auch als Jodwasserstoffsäure, welche sich theilweise schon bei dem Zusammenbringen des Jods und Phosphors in dem stets eine Spur Feuchtigkeit enthaltenden Schwefelkohlenstoffe erzeugt, zum Theil während der Sublimation des Jodphosphoniums entwickelt wird, theilweise endlich dem Retortenrückstande anhaftet. Das Jod musste also ebenfalls an vier verschiedenen Stellen aufgesucht werden. Um nun schliesslich auch noch dem Wasser in seinen verschiedenen Umwandlungen zu folgen, so ist ein Theil des Wasserstoffgehaltes an der Bildung des Jodphosphoniums und Jodwasserstoffs betheiligt, während ein anderer Theil dieses Elementes sowie der ganze Sauerstoffgehalt bei der Bildung der im Rückstande bleibenden phosphorigen Säure und Phosphorsäure zur Verwerthung kommt. Es mussten also auch die Fragmente des Wassers an vier verschiedenen Stellen zusammengesucht werden. Als man den Process nach diesen Richtungen hin quantitativ verfolgte, ergab sich, dass die in Wirksamkeit tretenden Quantitäten 5,866 Phosphor, 17,374 Jod und 5,0 Wasser sind, was nahezu 13 At. Phosphor, 9 At. Jod und 19 Mol. Wasser entspricht. Sieht man von der in überaus kleiner Menge gebildeten phosphorigen Säure ganz ab und erwägt man überdies, dass offenbar eine etwas grössere Menge Wasser zur Geltung kam, so wird man von der Wahrheit nicht sehr weit entfernt sein, wenn man annimmt, dass sich in der fraglichen Reaction 13 At. Phosphor und 9 At. Jod mit 21 Mol. Wasser umsetzen zu 3 Mol. Pyrophosphorsäure, 7 Mol. Jodphosphonium und 2 Mol. Wasserstoffsäure:

3 Mol. Pryophosphorsäure	$3H_4P_2\Theta_7$	=	$P_6 \quad H_{12}\Theta_{21}$
7 Mol. Jodphosphonium	$7H_4PJ$	=	$P_7J_7H_{28}$
2 Mol. Jodwasserstoff	$2HJ$	=	J_2H_2
			$P_{13}J_9H_{42}\Theta_{21}$

Dieser Gleichung entsprechen genau 5,86 Phosphor, 16,69 Jod, und 5,70 Wasser und es empfehlen sich daher, da ja stets Phosphor amorph wird, die folgenden Proportionen für die Darstellung des Jodphosphoniums: 100 Th. Phosphor, 170 Th. Jod und 60 Th. Wasser. Die Vermehrung des Wassers hat den grossen Vortheil, dass sich die Reaction bei viel niedrigerer Temperatur vollzieht, als bei der geringeren Wasserzufuhr, so dass man einer wesentlich grösseren Ausbeute sicher ist. Nach der obigen Gleichung sollte nahezu eine dem Gewichte des angewandten Jods gleiche Gewichtsmenge Jodphosphonium (99,2 p. c.) erhalten werden. In glücklichen Operationen, welche von F. Hobrecker und E. Mylius ausgeführt wurden, sind in der That bis 93 p. c. des angewendeten Jods an Jodphosphonium gewonnen worden, und Bannow, welcher behufs der Bereitung beträchtlicher Mengen von Phosphorbasen für die Wiener Weltausstellung gleichfalls Jodphosphonium im Grossen dargestellt hat, theilt dem Vf. mit, dass sich die Ausbeute in einzelnen Operationen, zumal

wenn man in recht grossem Maassstabe arbeitet, nahezu bis zur theoretischen steigert. Da das nach den früheren Verhältnissen erhaltene Jodphosphonium, beim Arbeiten mit grösseren Mengen, nur 68—69 p. c. des angewendeten Jods beträgt, so kann durch reichlichere Wasserzufuhr eine Mehrausbeute von 25—30 p. c. gewonnen werden. Schliesslich gibt Vf. noch einige Notizen über die Ausführung der Operation selbst. (Ber. Chem. Ges. 6. 286.)

A. W. Hofmann, Ueber die *Phosphine der Propyl-, Butyl- und Amylreihe.* Im Anschlusse an seine früheren Versuche (C.-Bl. 1871. 264) und nach der dort angegebenen Methode hat Vf. jetzt auch die genannten Phosphine dargestellt. In allen Fällen wurden zur Erzeugung der primären und secundären Phosphine 2 Mol. Alkoholjodid, 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd mit einander digerirt; von dem früher eingehaltenen Verfahren nur insofern abgewichen, als man es in der grossen Mehrzahl von Fällen zweckmässiger fand, die Digestion bei 100° vorzunehmen. *Propylreihe.* Da der normale Propylalkohol schwer zu beschaffen ist, so wurden die Versuche in der Isoreihe angestellt, für welche in dem Glycerin leicht zugängliches Material vorhanden ist. Aus diesem wurde das für die Phosphine erforderliche Propyljodid auf bekannte Weise dargestellt. *Propylphosphin*, $C_3H_7.H_2P$. Das primäre Phosphin des Isopropyls ist eine farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende, höchst penetrant riechende Flüssigkeit, welche bei 41° siedet und bei der Temperatur eines heissen Sommertages selbstentzündlich ist. Die Base schwimmt auf Wasser, in dem sie ganz unlöslich ist. In Alkohol und Aether löst sie sich mit Leichtigkeit, ebenso in conc. Säuren; die entstehenden, sehr löslichen Salze werden durch Wasser zersetzt. Das Propylphosphin ist mit dem Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$ isomer und hat auch denselben Siedepunkt wie dieses. Aber schon durch den Geruch unterscheiden sich beide, sowie durch ihr Verhalten zu Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Das monopropylirte Phosphin nämlich liefert mit diesen Agentien keine krystallisirten Verbindungen wie die tertiäre Methylbase. *Dipropylphosphin* $(C_3H_7)_2HP$. Farblose durchsichtige Flüssigkeit von stärkstem Phosphingeruche, bei 118° siedend, allein trotz dieses höheren Siedepunktes den Sauerstoff noch viel kräftiger anziehend als das Propylphosphin. Ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht entflammt sich unter Entwicklung dichter, weisser, leuchtender Dämpfe, ohne das Papier zu entzünden, welches nur eine leichte Schwärzung erleidet. Das secundäre Phosphin wie das primäre ist unlöslich in Wasser, auf dem es schwimmt, löslich in Alkohol und Aether, wie auch in Säuren, mit denen es sehr lösliche Salze bildet. Es ist isomer mit dem Triäthylphosphin $(C_2H_5)_3P$, unterscheidet sich aber von diesem durch einen um 10° niedrigeren Siedepunkt und durch die Bildung der wohlbekannten schön krystallisirten Verbindungen mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff. *Tripropylphosphin* $(C_3H_7)_3P$. Farblose, stark riechende Flüssigkeit von den allgemeinen Eigenschaften der tertiären Phosphine. Beim Zusammentreffen mit Schwefelkohlenstoff entsteht noch eine rothe, wohlkrystallisirte Verbindung; auch mit Schwefel vereinigt sich das Phosphin, die Verbindung krystallisirt aber nicht mehr. *Tetrapropylphosphoniumjodid*, $(C_3H_7)_4PJ$, krystallisirt in Würfeln und Octaëdern von den allgemeinen Charakteren der quartären Ammonium- und Phosphoniumjodide. — *Butylreihe.* Auch hier wurde von der Isoverbindung ausgegangen. *Butylphosphin*, $(C_4H_9)H_2P$. Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 62°; isomer mit dem Diäthylphosphin. *Dibutylphosphin*, $(C_4H_9)_2HP$. Wasserhelle Flüssigkeit, oxydirbar bis zur Selbstentzündlichkeit. Sdp. 153°. *Tributylphosphin*, $(C_4H_9)_3P$. Farblose, bei 215° siedende Flüssigkeit. *Tetrabutylphosphoniumjodid*, $(C_4H_9)_4PJ$. Krystallinische Masse. — *Amylreihe. Amylphosphin.* $(H_5H_{11}).H_2P$. Farblose auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von sehr eigenthümlichem Geruche. Sdp. 106—107°. Zieht den Sauerstoff noch mit grosser Lebhaftigkeit an, so dass man ein die Base enthaltendes Gefäss nicht öffnen kann, ohne dass sich eine entschiedene Wärmeentwicklung wahrnehmen lässt. *Diamylphosphin*, $(C_5H_{11})_2HP$. Farblose, zwischen 200 und 215° siedende Flüssigkeit. Es zieht den Sauerstoff noch kräftiger an als das vorige; ein Tropfen auf Fliesspapier gegossen, oxydirt sich unter Bildung von dichten weissen Nadeln, welche im Dunkeln leuchten, allein, obwohl das Papier verkohlt wird, findet eine Entzündung nicht mehr Statt. In Folge der lebhaften Oxydation wird das unmittelbar nach der Destillation vollkommen durchsichtige Diamylphosphin schnell trübe und setzt nach einiger Zeit eine weisse Materie an den Wänden des Gefässes ab, eine Erscheinung, welche bei den höher gegliederten Phosphinen überhaupt zum Oefteren beobachtet wird. *Triamylphosphin*, $(C_5H_{11})_3P$, konnte nur sehr ungenügend beobachtet werden als eine farblose in der Nähe von 300° destillirende Flüssigkeit; es verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Sauerstoff, Schwefel und Jodmethyl. *Triamylphosphinoxyd* ist eine schön krystallisirte Substanz. *Tetramylphosphoniumjodid*, $(H_5H_{11})_4PJ$. Zähes nichtflüchtiges Liquidum, welches nach monatelangem Stehen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. — *Gemischte Phosphine. Methylpropylphosphin*, $CH_3.C_3H_7.HP$, entsteht durch Erhitzen von Propylphosphin und Jodmethyl im Wasserbade und Zersetzung des dabei gebildeten Jodhydrates mit Kali. Aeusserst oxydirbare bei 78—80° siedende Flüssigkeit, isomer mit dem Diäthylphosphin und dem Butylphosphin. Die Siedepunkte dieser drei Körper sind: Methylpropylphosphin 78°, Diäthylphosphin 85°, Butylphosphin 64°. Auffallend erscheint auf den ersten Blick, dass der Siedepunkt des Pro-

pylphosphins durch den Eintritt der Methylgruppe um 39° erhöht wird, das Befremdliche verschwindet aber, wenn man sich erinnert, dass auch die Differenz der Siedepunkte des Methylphosphins und Dimethylphosphins 39° [25° — (— 14°)] beträgt. *Propylbutylphosphin*, $\Theta_3H_7.\Theta_4H_9.HP$. Erhalten durch Digestion von Propylphosphin mit Butyljodid bei 130° und Behandlung mit Kali. Farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt 139—140° beträgt. *Aethylpropylbutylphosphin*. $\Theta_2H_5.\Theta_3H_7.\Theta_4H_9.P = C_9H_{21}P$. Aus dem Vorigen erhalten durch Behandlung mit Jodäthyl u. Zersetzung durch Alkali; sehr oxydirbare Flüssigkeit; Sdp. ungefähr 190°. *Methyltributylphosphoniumjodid*, $\Theta H_3(\Theta_4H_9)_3PJ$, wird erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Tributylphosphin, Lösen des krystallinischen Productes in Wasser, Versetzen mit Alkohl, Abscheidung der flüchtigen Phosphine durch einen Dampfstrom, Behandlung der Flüssigkeit mit Kohlensäure, Verdampfung derselben zur Trockne und Ausziehung des Jodids aus dem Rückstande vermittelst Alkohol, aus welchem es schön krystallisirt. *Methyläthylpropylbutylphosphoniumjodid*, $\Theta H_3(\Theta_4H_9)_3PJ$, wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf die eben genannte Verbindung erhalten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 292.)

A. W. Hofmann, *Phosphinbildungen unter Mitwirkung von Reductionsprocessen*. Vf. hatte gehofft, durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Aethylenbromid resp. Chloroform, Diphosphine oder Triphosphine gewinnen zu können. Doch es bildeten sich hierbei immer nur Monophosphine, und zwar bei Anwendung von Aethylenbromid Aethylphosphin und bei Anwendung von Chloroform Methylphosphin. Ganz ähnliche Erscheinungen wurden bei Versuchen in der aromatischen Reihe beobachtet. Ob man Benzylchlorid, Θ_7H_6Cl, oder die durch Phosphorpentachlorid auf das Bittermandelöl entstehende Verbindung $\Theta_7H_6Cl_2$ oder endlich das durch dasselbe Agens aus Benzylchlorid gebildete Trichlorid, $\Theta_7H_5Cl_3$, mit Jodphosphonium und Zinkoxyd digerirte, unter allen Umständen erhielt man nichts Anderes als *Benzylphosphin u. Dibenzylphosphin*. Hiernach bedarf es kaum der Erwähnung, dass sich auch die Phosphine der nichtgesättigten Kohlenwasserstoffgruppen mittels Jodphosphonium nicht darstellen lassen. In der That erhält man in gleicher Weise reines Propylphosphin, ob man mit Propyljodid oder mit Allyljodid arbeitet. (Ber. Ch. Ges. **6**. 301.)

A. W. Hofmann, Ueber das *Propylendiamin*. Propylenbromid wurde mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak bei 100° digerirt, das Product sodann mit festem Kalihydrat versetzt und destillirt. Nach der Entfernung des Alkohols u. Ammoniaks erhielt man eine ölige Flüssigkeit, welche etwa bei 120° siedete, mit Salzsäure versetzt zu einem schön krystallisirenden Salze eindampfte und mit Platinchlorid ein schönes Chloroplatinat lieferte. Aus den Analysen ergab sich, dass hier in der That das Propylendiamin, $\Theta_3H_6.H_4N_2$, vorlag. Dasselbe ist in reinem Zustande eine farblose, durchsichtige, nicht ganz leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,878 Vol. Gew. bei 15°, welche mit ausserordentlicher Begierde Feuchtigkeit anzieht. Die Hydratbildung erfolgt mit solcher Schnelligkeit, dass sich ein mit Propylendiamin benetzter Glasstab, mit feuchter Luft in Berührung gebracht, in Nebel einhüllt. Mit ähnlicher Heftigkeit verbindet es sich mit der Kohlensäure; ein Tropfen Base hat sich an der Luft schon nach kurzer Frist in Carbonat verwandelt. Auffallend ist der niedrige Siedepunkt (120°) des wasserfreien Propylendiamins; es siedet in der That nur um 3° höher als das homologe Aethylendiamin, dessen Siedepunkt bei 117° liegt. — Das *Propylendiaminhydrat* entsteht aus dem vorigen durch Fixation von 1 Mol. Wasser auf 2 Mol. des Diamins, doch lässt es Vf. dahingestellt, ob hier wirklich eine chemische Verbindung vorliegt. Von Salzen des Diamins wurden dargestellt das Propylendiamin-Chlorhydrat, das Platinsalz, ferner das Bromhydrat und das Jodhydrat. (Ber. Chem. Ges. **6**. 308.)

A. W. Hofmann, Weitere Beobachtungen über die *Phosphinsäuren*. Im Anschlusse an eine frühere Mittheilung über die Methyl- und Aethylphosphinsäuren (C.-Bl. 1872. 310) hat Vf. jetzt folgende Phosphinsäuren dargestellt: *Isopropylphosphinsäure*, $\Theta_3H_7.H_2P\Theta_3$, *Dipropylphosphinsäure; Isobutylphosphinsäure*, $\Theta_4H_9.H_2P\Theta_3$, *Dibutylphosphinsäure; Amylphosphinsäure*, $\Theta_5H_{11}.Ag_2P\Theta_3$, *Triamylphosphinoxyd*, $(\Theta_5H_{11})_3P\Theta$. Ferner folgende Chloride der Methylphosphinsäuren: *Methylphosphinsäurechlorid*, $\Theta H_3Cl_2P\Theta$ und *Dimethylphosphinsäurechlorid* $(\Theta H_3)_2ClP\Theta$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 305.)

Reihe der aromatischen Körper.

Ch. Lauth, Einwirkung von *Chlorwasserstoff auf die aromatischen Amine*. Vf. hat Versuche angestellt, welche zeigen, dass das industriell bereitete Dimethylanilin, welches zur Fabrication des *Methylviolettes* (Pariser Violet) dient, vollständig frei von Methyltoluidin ist. Vf. hat beobachtet, dass die Basen mit Alkoholradicalen letztere leicht als Chloride abgeben, wenn man die Chlorhydrate in einem Strome von Salzsäuregas erhitzt; die Phenolradicale der aromatischen Amine widerstehen dieser Einwirkung. Erhitzt man industriell bereitetes Dimethylanilin in einem Strome trockner Salzsäure gegen 180°, so entwickelt sich reines Chlormethyl und es bleibt zuletzt *toluidinfreies Anilinchlorhydrat* zurück.

$$C_6H_5N(CH_3)_2,HCl + 2HCl = C_6H_5NH_2,HCl + 2CH_3Cl.$$

Methyltoluidin giebt unter denselben Umständen Chlormethyl und *anilinfreies Toluidinchlorhydrat*. *Tribenzylamin*, $(C_6H_5—CH_2)_3N$, liefert Chlorbenzyl, $C_6H_5—CH_2Cl$, und Chlor-

ammonium. Die gasförmige Salzsäure bietet einen grossen Vortheil vor der flüssigen dar, und die Methode wird wohl eine allgemeinere Anwendung finden. (C. r. **76.** 1209; Ber. Chem. Ges. **6.** 677.)

D. Tommasi, Ueber einige *Säurederivate des Naphtylamins. Acetylnaphtylamin*, $(\Theta_{10}H_7)(\Theta_2H_3O)HN$, wurde durch Einwirkung von Chloracetyl, Essigsäureanhydrid oder Eisessig auf Naphtylamin erhalten; es bildet weisse seideglänzende Nadeln, welche bei 152° schmelzen (vgl. Andreoni u. Biedermann in einer d. nächsten Nrn.) u. bei etwas höherer Temperatur sublimiren. — *Chloracetylnaphtylamin*, $(\Theta_{10}H_7)(\Theta_2H_2ClO)HN$, wurde durch Einwirkung von gechlortem Chloracetyl und Naphtylamin dargestellt. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die bei 161° schmelzen und sublimiren. Beide Producte sind fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. Essigsäure. Sie bilden weder mit Chlorkalk noch mit Chromsäuremischung Färbung. (C. r. **76.** 1267.)

8. Technische Chemie.

Em. Sommer, Zur Frage der Anwendung des *Wasserdampfes als Feuerlöschmittel.* (Pol. J. **208.** 281.)

Th. Schuchardt, *Doppeltschwefligsaures Natron als Antichlor* bei Bleichprocessen. Von einem grossen Theile der Industriellen ist bisher noch nicht die genügende Beachtung den nachtheiligen Folgen zugewendet worden, welche verursacht werden durch die Anwendung des unter dem Namen Antichlor bekannten unterschwefligsauren Natrons, dazu dienend, den mittels Chlor gebleichten Stoffen (Stroh, Holzmasse, Papier, Lumpen, Gespinnste und Gewebe aus Jute, Hanf, Leinen, Baumwolle) das in denselben zurückgebliebene Chlor zu entziehen. Die nachtheiligste Folge ist bekanntlich die unleugbar stattfindende Ausscheidung von Schwefel in Gestalt eines äusserst zarten gelblichweissen Pulvers in feinster Zertheilung, welcher sich in den Poren der gebleichten Stoffe so festsetzt, dass es fast unmöglich ist, denselben auf mechanischem Wege durch Waschen zu entfernen. In dieser äusserst feinen Zertheilung muss sich derselbe auf der Faser, sowie auch innerhalb der Papiermasse allmälig an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff zu schwefliger Säure und nothwendig nach und nach zu Schwefelsäure oxydiren, hierdurch also die Haltbarkeit und Anwendbarkeit der Gespinnste und Gewebe ganz wesentlich beeinträchtigen. In der Papierfabrication muss die naturgemässe Folge hiervon die sein, dass ein aus solcher Papiermasse gefertigtes Papier brüchig wird, Schreibpapier für die gewöhnliche schwarze Eisentinte untauglich ist, weil die Schriftzüge verbleichen müssen. Diese Uebelstände können durch Anwendung des doppeltschwefligsauren Natrons von Seiten der intelligenten Fabrikanten sofort gehoben werden. Beim Gebrauche dieses Salzes ist eine Ausscheidung von Schwefel ganz unmöglich. Man hatte bisher zu gleichem Zwecke mit gutem Erfolge das einfach schwefligsaure Natron verwendet. Der grosse Vortheil des doppeltschwefligsauren Natrons gegen das einfache besteht darin, dass bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen derselben aus dem doppeltschwefligsauren Salze ein weit grösseres Quantum schwefliger Säure entwickelt wird und zur Wirkung kommt, als es bei dem einfachen Salze der Fall sein kann. Man ist deshalb in der Lage, bei Anwendung des doppeltschwefligsauren Salzes grössere Mengen der in Arbeit genommenen Waaren in kürzerer Zeit von Chlor zu befreien, als mittels einfachen Salzes, obenein ist das doppeltschwefligsaure Salz im Verhältnisse wesentlich billiger als das einfachschwefligsaure Salz. Vf. ist in der Lage, das reine doppeltschwefligsaure Natron mit 50 p. c. schwefliger Säure in Gestalt eines weissen trocknen Salzes in den grössten Mengen zu liefern und zwar zu so niedrigem Preise, dass die Anwendung sowohl des unterschwefligsauren als auch des einfachschwefligsauren Natrons als ganz unvortheilhaft sich herausgestellt hat. (Pol. Notizbl. **28.** 177.)

Bontemps, Die Rolle, welche *der Braunstein in der Glasfabrication spielt.* Die Eigenschaft dieses Minerales, das Glas zu entfärben, war schon in alten Zeiten bekannt. Man zählte dasselbe zu den Magnetsteinen und erklärte sich seine Wirkung in der Glasmasse aus der Eigenschaft des Magnetsteines, Eisen anzuziehen. Allerdings findet der Braunstein sich oft mit magnetischen Eisensteinen vermischt; es geht aber aus dem Folgenden hervor, dass er um so werthloser in der Glasfabrication ist, je mehr er Eisen enthält. Die Verbesserung der durch im Glasgemenge vorhandenes Eisenoxyd verursachten Färbung des Glases durch Anwendung von Manganoxyd ist eine Folge der innigen Wirkung beider Oxyde auf einander. Die eigentliche Farbe, die der Braunstein im Glase hervorbringt, ist die violette, während das Eisen dasselbe grünlichgelb färbt. Schon hieraus lässt sich erklären, in welcher Weise die Beseitigung der Entfärbung stattfindet. Dadurch nämlich, dass das Hyperoxyd des Mangans seinen Sauerstoff an das Eisenoxyd abtritt, wird das Blau in dem grünlichen Tone des letzteren vernichtet und es bleibt nur noch das Gelb. Durch Verlust an Sauerstoff hat nun der Braunstein zugleich eine Abschwächung der violetten Farbe erfahren, und es steht hiernach noch eine schwache gelbe einer schwachen violetten Färbung gegenüber, durch deren Verbindung die weisse Farbe entsteht, denn Gelb ist die Ergänzungsfarbe von Violet, welches aus Roth und Blau zusammengesetzt ist. Man kann sich davon

überzeugen, wenn man eine gelbe Glasscheibe auf eine violette legt; man sieht die Gegenstände durch die beiden Scheiben in ihrer natürlichen Farbe, wie durch eine weisse Glasscheibe, nur weniger deutlich. Hier haben wir in einem einfachen optischen Experimente die Erklärung des Wunders, dass der Braunstein das Glas weiss macht; und wie uns durch die beiden Scheiben die Objecte minder klar als durch eine weisse Scheibe erscheinen, so büsst das durch Braunstein entfärbte Glas auch mehr oder weniger an Helligkeit ein. Die gleiche Eigenschaft, wie das als Oxydul im Glase vorhandene Eisen, sich mit dem überschüssigen Sauerstoffe des Manganhyperoxydes zu verbinden u. dadurch die violette Farbe des Glases mehr oder weniger aufzuheben vermag, zeigen kohlenstoffhaltige Körper, die man ins Glas einführt. Diesen Umstand macht man sich zu Nutze, wenn man sieht, dass die nöthige Dosis Braunstein überschritten worden ist. Hieraus geht zugleich hervor, dass die Wirkung des Braunsteines sicherer ist, wenn derselbe in das bereits geschmolzene Glas eingeführt wird, als wenn er gleich unter das Gemenge gemischt würde. Die in dem letzteren enthaltenen Kohlenstoffkörper, die in den Hafen stiebenden Brennmaterialrückstände und selbst schon der Rauch des Schmelzofens würden nämlich die Wirkung des mit dem Gemenge eingelegten Braunsteines mehr oder minder zerstören. Man legt daher den Braunstein, wenn das Glas eingeschmolzen ist, entweder in den Hafen und rührt das Glas mit einer eisernen Schaufel um, oder man bringt ihn mittels eines auf geeignete Weise construirten Eisens bis auf den Boden des Hafens. Wenn das hierdurch verursachte Aufbrausen der Masse vorüber ist, macht man eine Probe, um die Farbe des Glases zu sehen. Ist dieselbe zu stark violet, so hat man das nöthige Quantum Braunstein überschritten. Es genügt aber dann, eine hölzerne Stange in die Glasmasse bis auf den Grund niederzutauchen, um die Farbe abzuschwächen; die mit Hülfe des Sauerstoffes des Braunsteines augenblicklich stattfindende Verbrennung der hölzernen Stange führt jenen auf einen geringeren Oxydationsgrad zurück und vermindert dadurch seine Farbe. Es wurde oben gesagt, dass die Dosis Braunstein überschritten sei, wenn die Probe eine zu starke violette Farbe zeige. Dass das Glas in jenem Zustande einen leichten violetten Ton habe, ist nothwendig; dieser verliert sich während der Läuterung, ferner während der Arbeit und besonders, während das Glas sich im Kühlofen befindet; denn man sieht, dass die bei der Arbeit vorfallenden Bruchstücke einen stärkeren violetten Ton haben, als das aus dem Kühlofen kommende Glas und es scheint, dass das Manganoxyd in dem letzteren noch mehr Sauerstoff verliert. Handelt es sich darum, die violette Farbe des Braunsteines zu fixiren, so setzt man dem Gemenge am besten salpetersaures Kali oder Natron zu, welches dem Braunsteine den Sauerstoff wieder zuführt, der ihm auf andere Weise entzogen wird. (Pol. Notizbl. **28.** 181.)

Wood's Maschinen zum *Ablöschen der Schlacke* beim Ausflusse aus den Hohöfen. (Pol. J. **208.** 292.)

J. V. Day, Ueber den *Amianth* und seine Verwendung in der Industrie. (Pol. Journ. **208.** 285.)

K. Stammer, Bestimmung der *Filtrationswirkung der Knochenkohle* in der Zuckerfabrication. (Pol. J. **208.** 317.)

Bock, Neues Verfahren zur *Stearinfabrication.* (Pol. J. **208.** 230.)

M. Reimann, Ueber *das Färben der Schmuckfedern.* (Pol. J. **208.** 218.)

J. Schnauss, *Uebertragung der photographischen Membrane* auf Glas-, Thon- u. Holzwaaren. Vf. giebt eine historische Zusammenstellung über die Entwickelung dieses Verfahrens. (Pol. J. **208.** 310.)

Paul, Verbesserungen in der *Photolithographie.* Die gewöhnliche Methode besteht bekanntlich darin, dass man ein Papier mit einer Mischung von doppeltchromsaurem Kali u. Gelatine überzieht und nach der Belichtung unter einem passenden Negative das Ganze mit fetter Schwärze bedeckt; dann taucht man das Papier in heisses Wasser, durch welches die nicht veränderte Gelatine aufgelöst wird und das Bild mit der fetten Schwärze (Uebertragungstinte) zurückbleibt; dieses wird alsdann auf den dazu hergerichteten Stein gelegt und in bekannter Manier übertragen. Ein Fehler dieser Methode besteht in der Schwierigkeit, ein scharfes zartes Bild zu erhalten, wo feine Linien vorhanden sind. Das heisse Wasser, welches die Gelatine auflöst, veranlasst eine Aufschwellung der unlöslichen Theile des Bildes und wirkt auch erweichend auf die lithographische Tinte; beide Umstände verhindern beim Ueberdrucke in Folge der Pressung die Entstehung einer vollkommenen Haarschärfe und Zartheit. In Paul's Methode ist dieser Uebelstand vermieden. Man wendet keine Hitze an, um die löslichen Theile der Bildschicht zu entfernen. Dies ist hauptsächlich erreicht durch Abschaffung der Gelatine und Einführung von Albumin an dessen Stelle. Albumin ist bekanntlich in heissem Wasser unlöslich, dagegen löslich in kaltem Wasser. Die Schwierigkeit, welche die Textur des Papieres darbietet, welches selbst in den feinsten Sorten eine Neigung hat, durch Anfeuchten rauh zu werden, ist überwunden durch Anwendung des Uebertragspapieres der Autotypie-Compagnie, welches eine elfenbeinartige Oberfläche besitzt. Dieses wird präparirt mit einer Mischung von gleichen Theilen geschlagenen Albumins und gesättigter Lösung von doppeltchromsaurem Kali. Man erhält nach dem Trocknen der Mischung eine gleichartige harte Oberfläche. Wenn es genügend exponirt

ist, wird es auf einen lithographischen Stein gelegt, der mit fetter Schwärze eingerollt ist, und durch die Presse gezogen. Dies wird einige Male mit veränderter Lage des Papieres wiederholt. Dann bringt man es in eine Schale mit kaltem Wasser und lässt es eine Zeit lang weichen. Das unveränderte Albumin wird gelöst und durch leichtes Reiben mit einem feinen Schwamme entfernt. Man erhält so ein sehr feines und scharfes Bild, welches zum Uebertragen fertig ist. Das kalte Wasser hat keinen nachtheiligen Einfluss auf das Bild und auf die fette Tinte. Das Uebertragspapier der Autotypie-Compagnie behält in kaltem Wasser seine feine Textur, und die unlösliche Bildschicht wird nicht weiter afficirt, als eben nöthig ist, um kräftig auf den Stein zu wirken, wenn sie beim Uebertragen mit diesem zusammengepresst wird. Simpson sagt, dass die Paul'schen Proben von Uebertragung zu den feinsten gehören. (Pol. Notizbl. **28**. 189.)

C. Gourdon, Neues Verfahren zur *Erzeugung heliographischer Platten*. Zink, mit gewissen Metallen theilweise überzogen, wird von sehr verdünnter Salpetersäure nur an den freien Stellen, von sehr verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure dagegen nur an den durch das Metallpulver überzogenen Stellen angegriffen. Verdünnter Schwefelsäure gegenüber ordnen sich die Metalle in folgender Reihe, in welcher das erste sich am wirksamsten erweist, d. h. die Auflösung des Zinks in der verdünntesten Säure bewirkt: Kobalt, Nickel, Platin, Gold, Kupfer, Silber, Zinn, Antimon, Wismuth, Blei. Dies Verhalten benutzt Vf. zur Erzeugung heliographischer Platten. (C. r. **76**. 1250.)

Untersuchungen über einige Oxydations- u. Reductionsmittel,

von

Jul. Thomsen.

Um die Grösse der Affinität des Sauerstoffes in den verschiedenen Oxydationsstufen der Körper in thermo-chemischer Art untersuchen zu können, ist eine genaue Kenntniss der Wirkung verschiedener Oxydations- und Reductionsmittel nothwendig; denn nur eine kleine Anzahl von Sauerstoffverbindungen lässt sich in der Art direct darstellen, dass man die directe Oxydation für genaue calorimetrische Bestimmungen benutzen kann. Gewöhnlich wird man dazu gezwungen, die Wärme der Oxydation auf indirectem Wege zu bestimmen, indem man entweder die Oxydation durch verschiedene geeignete Oxydationsmittel bewerkstelligt, oder die fragliche Verbindung einer zweckmässigen Reduction unterwirft. Dadurch wird es aber unumgänglich nothwendig, eine genaue Kenntniss der Affinitätsverhältnisse dieser Mittel zu haben, um aus den beobachteten Wärmetönungen des fraglichen Processes die Oxydationswärme berechnen zu können.

Nur einzelne der zu besprechenden Reactionen sind früher untersucht worden, die Resultate stimmen aber bis auf eine Ausnahme nicht mit denen des Vfs. überein. Die von ihm mitgetheilten Resultate stützen sich auf keine fremden Untersuchungen; sie sind entweder die Resultate seiner directen Bestimmungen, oder sie stützen sich auf seine schon früher publicirten Untersuchungen.

Die Untersuchung umfasst 4 Reductionsmittel und 7 Oxydationsmittel, welche für eine Mehrzahl von Reductions- und Oxydationsprocessen auf nassem Wege ausreichen werden. Die Reductionsmittel sind: schweflige Säure, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorür, Zinnchlorür und die Oxydationsmittel: Chlor und Brom, unterchlorige Säure, übermangansaures Kali, Manganhyperoxyd, Chromsäure und Wasserstoffhyperoxyd.

Zur Bestimmung der Reactionsconstanten dieser Körper dienen die in der folgenden Tafel I. mitgetheilten Werthe. Es enthält die erste Spalte die Nummern der entsprechenden Versuche, durch welche sich das Detail der Untersuchung leicht in den Annalen der Physik und Chemie, in denen die ausführliche Mittheilung über die Untersuchungen abgedruckt wird, finden lässt; die zweite Spalte enthält die Bezeichnung für den Process, und die dritte Spalte die diesem entsprechende Wärmeentwickelung oder R.

Tafel I.
Die directen Resultate der Versuchsreihen.

Nr.	Der Process.	R.
526—528	(SO_2Aq,Cl_2)	73907c
532—536	$(2FeCl_2Aq,Cl_2)$	54810
537—539	$(2FeSO_4Aq,Cl_2)$	47039
540—541	$(2FeCl_2HClAq,ClOHAq)$	55530
542—543	$(SnCl_2.ClHAq,ClOHAq)$	74595
544—545	$(10FeCl_2.Cl_2H_2Aq,Mn_2O_8K_2Aq)$	289280
546—547	$(5SnCl_2.Cl_4H_4Aq,Mn_2O_8K_2Aq)$	328590
548—549	$(3MnSO_4Aq,Mn_2O_8K_2Aq)$	41040
550—551	$(\overline{\overline{Mn}}O,2FeSO_4.SO_3Aq)$	44988
552—553	$(3SnCl_2.Cl_2H_2Aq,2CrO_3Aq)$	219560
554—555	$(SnCl_2.Cl_2H_2Aq,H_2O_2Aq)$	86920
529—531	(SO_2,Aq)	7699
556—557	(Cl_2,Aq)	4870

Es sind demnach in diesen Versuchen die obengenannten 4 Reductionsmittel mit den ebenfalls genannten Oxydationsmitteln oxydirt worden und die Wärmeentwickelung gemessen. Aus diesen Zahlen lassen sich nun mit Benutzung mehrerer vom Vf. früher bestimmten und publicirten Zahlen die fraglichen Reactionsconstanten berechnen. Die Berechnung bietet an und für sich kein Interesse dar; sie geschieht ganz nach den von dem Vf. entwickelten Principien.

Es ist zweckmässig, die Reactionsconstanten der Reductionsmittel sowohl für Sauerstoff, als für Chlor berechnet zu haben, um sie direct benutzen zu können; Vf. giebt deshalb in der folgenden Tafel II die Werthe beider Reihen.

Tafel II.
Die Reactionsconstanten der Reductionsmittel.

Der Process.	Q.	
(SO_2Aq,Cl_2)	73907c	für 1 Mol. Chlor,
$(2FeCl_2Aq,Cl_2)$	54810	
$(2FeSO_4Aq,Cl_2)$	47039	
$(SnCl_2Aq,Cl_2)$	73875	
(SO_2Aq,O)	63634	für 1 Atom Sauerstoff.
$(2FeCl_2Aq,O,H_2Cl_2Aq)$	44537	
$(2FeSO_4Aq,O,SO_3Aq)$	36800	
$(SnCl_2Aq,O,H_2Cl_2Aq)$	63602	

Die Bedeutung dieser Zahlen ist folgende. Wenn eins dieser Reductionsmittel benutzt wird, um einem Chlor oder Sauerstoff enthaltenden Körper Chlor oder Sauerstoff zu entziehen, und die Wärmetönung bei diesem Processe sei V für jedes entzogene Molekül Chlor oder Atom Sauerstoff, dann entspricht Q—R derjenigen Wärmemenge, welche zur Zersetzung der Chlor- oder Sauerstoffverbindung verbraucht worden ist.

Wirkt z. B. Zinnchlorür auf einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid, so dass sich Quecksilberchlorür niederschlägt, und sei die Wärmeentwickelung pro Molekül Zinnchlorür R = 36800c, dann ist die Reactionsformel

$$(SnCl_2Aq, Cl_2) - (Hg_2Cl_2,Cl_2Aq) = R = 36800^c$$

und es ist nach obigen Zahlen

$$Q - R = 73875^c - 36800^c = (Hg_2Cl_2,Cl_2,Aq).$$

Oder es wirke Zinnchlorür auf Jodsäure reducirend, und die Wärmeentwickelung für jedes Mol. Zinnchlorür sei R=53480c, dann haben wir folgende Reactionsformel

$$3(SnCl_2,O,Cl_2H_2Aq) — (JHAq,O_3) = 3\ R$$

und es wird demnach

$$3(Q — R) = 3(63602^c — 53480) = (JHAq,O_3).$$

Wollte man nach den oben gefundenen Zahlen die Reductionsmittel ihrer Stärke nach gruppiren, dann könnte man geneigt sein, die schweflige Säure und das Zinnchlorür als gleich stark anzusehen, für schwächer dagegen das Eisenchlorür und als am schwächsten das Eisensulphat. Aber die Reductionsmittel wirken nicht immer nach der Grösse ihrer Reactionsconstanten, und man muss je nach der Natur des zu verdünnenden Körpers sein Reductionsmittel wählen.

Die Oxydationsmittel wirken je nach ihrer Natur in etwas verschiedener Art. Chlor und Brom oxydiren unter Zersetzung des Wassers und Bildung von Wasserstoffsäuren; unterchlorige Säure, ClOH wirkt oxydirend, indem es in Chlorwasserstoffsäure übergeht; das übermangansaure Kali, das Manganhyperoxyd und die Chromsäure werden in sauren Flüssigkeiten benutzt, und es wirkt demnach die Säure zur Bildung von Salzen; das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt sich dagegen direct in Sauerstoff und Wasser. In der folgenden Tafel III. sind nur diejenigen Wärmetönungen angegeben, welche resultiren, wenn diese Körper in besprochener Art unter Sauerstoffabgabe zersetzt werden. Die erste Spalte enthält den Ausdruck für die Reaction; die zweite die dieser entsprechende Wärmetönung; die dritte die Anzahl der Sauerstoffatome, welche durch die Reaction disponibel werden, und die vierte Spalte die Wärmetönung auf ein Atom Sauerstoff berechnet.

Tafel III.

Reactionsconstanten der Oxydationsmittel.

Reaction.	Q'	Disponible Sauerstoffatome.	Q pro 1 At. Sauerstoff.
$(Cl_2,H_2,Aq)—(H_2,O)$	10273c	1	10273c
$(Cl_2Aq,H_2)—(H_2,O)$	5404	1	5403
$(Br_2,H_2,Aq)—(H_2,O)$	—11605	1	—11605
$(Br_2Aq,H_2)—(H_2,O)$	—12683	1	—12683
$(Cl,H,Aq)—(Cl,O;H,Aq)$	10993	1	10993
$(Mn_2O_8K_2Aq,6\ HClAq)$	65587	5	13117
$(Mn_2O_8K_2Aq,3\ SO_3Aq)$	76437	5	15287
$(Mn_2O_8K_2Aq,2\ HClAq)$	59595	3	19865
$(Mn_2O_8K_2Aq,SO_3Aq)$	63385	3	21128
(MnO,SO_3Aq)	6526	1	6526
$(2\ CrO_3Aq,3\ SO_3Aq)$	36884	3	12295
$—(2\overline{Mn}O,O_3,2\overline{K}Aq)$	32095	3	10698
$—(2\overline{Mn},O_5,2\overline{K}Aq)$	— 7813	5	— 1563
$—(Mn,O)$	—19954	1	—19954
$—(2\overline{\overline{Cr}},O_3,Aq)$	—12436	3	— 4145
$—(H_2O,O,Aq)$	+23318	1	+23318

Die Bedeutung und Anwendung dieser Zahlen ist folgende: Wird ein Körper durch eins der besprochenen Oxydatiosmittel oxydirt, dann wird die Wärmeentwickelung, welche diesen Process begleitet, für jedes wirkende Sauerstoffatom um den für das fragliche Oxydationsmittel mit Q bezeichneten Werth grösser als diejenige, welche resultiren würde, wenn der Körper direct durch Sauerstoff oxydirt würde. Giebt der durch diese Mittel vollzogene Oxydationsprocess R Wärmeeinheiten pro Atom Sauerstoff, dann ist R = Q diejenige Wärmemenge, welche der Oxydation durch freien Sauerstoff entsprechen würde.

Wird z. B. schweflige Säure in wässriger Lösung durch gasförmiges Chlor oxydirt, dann ist pro Molekül Chlor die Wärme oder R = 73907c, und es resultirt demnach die Wärmeentwickelung bei der directen Oxydation

$$R-Q=73907^c-10273^c-(SO_2Aq,O).$$

Hier wird demnach die Wärme des fraglichen Processes um 10273c grösser, als sie bei der directen Oxydation sein würde; hätte man aber anstatt gasförmigen Chlors eine Lösung von Brom in Wasser verwandt, dann wäre im Gegentheil die Wärme des Processes um 12683c geringer, als diejenige der directen Oxydation ausgefallen.

Die Reactionsconstanten sind für dieselbe Sauerstoffmenge sehr verschieden gross; es giebt demnach derselbe Körper, wenn er durch verschiedene Oxydationsmittel oxydirt wird, ungleich grosse Wärmeentwickelung. Am grössten wird diese Wärmeentwickelung bei der Benutzung von Wasserstoffhyperoxyd, nämlich um 23318c grösser als bei der directen Oxydation. Dann folgt das übermangansaure Kali, aber hier ist die Grösse der Wärmeentwickelung verschieden, je nach der Art der Zersetzung. Am grössten wird sie, wenn das Salz sich unter Bildung von Manganhyperoxyd und Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff zersetzt. Ist bei diesem Processe die zur Bildung des normalen Kaliumsulphats nöthige Menge Schwefelsäure zugegen, dann beträgt die Wärmeentwickelung (siehe oben) 21128c pro Atom Sauerstoff. Zersetzt das übermangansaure Kali sich aber so, dass es unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff sich in normales Mangan- und Kaliumsulphat umsetzt, so wird die Wärmeentwickelung pro Atom Sauerstoff nur 15287c. Man darf aber hieraus nicht schliessen, dass eben dasjenige Oxydationsmittel, welches die grösste Wärmemenge geben würde, das geeignetste für die Oxydation sein sollte. Es herrscht in dieser Beziehung keine solche Regel, wenigstens nicht bei den Temperaturen und solchen Verdünnungsgraden der Lösungen, wie man sie für thermo-chemische Zwecke zweckmässig anwenden kann. Man muss deshalb je nach der Natur der Körper, welche man zu oxydiren wünscht, bald das eine und bald ein anderes Oxydationsmittel wählen, und am besten ein solches, welches schnell und vollständig wirkt.

In dieser Beziehung muss man immer den fraglichen Process genau untersuchen. Erstens ist die Reaction nicht immer vollständig, obgleich sie schnell und scharf verläuft; wenn man z. B. die Oxydationswärme der schwefligen Säure mittels übermangansauren Kalis bestimmen wollte, dann würde das Resultat nicht der supponirten Bildung von Schwefelsäure entsprechen; denn die Oxydation ist nicht vollständig, und es bildet sich immer neben der Schwefelsäure auch Unterschwefelsäure, wodurch das Resultat zu klein wird. Zweitens können oft die durch die Reduction und Oxydation entstandenen Körper auf einander wirken und Nebenwirkungen hervorbringen, die auf das Resultat einen merklichen Einfluss haben können. Wenn z. B. Chlor auf eine Lösung von schwefligsaurem Natron wirkt, dann wird freilich die Säure in Schwefelsäure vollständig umgeändert, aber die Wärmeentwicklung entspricht nicht der Bildung von schwefelsaurem Natron und Chlorwasserstoffsäure; die letzte Säure reagirt nämlich auf das schwefelsaure Salz, und durch diese Reaction findet nach den vom Vf. publicirten Versuchen eine bedeutende Wärmeentwicklung Statt. Die vollständige Reaction wird demnach

$$(Na_2SO_3Aq,Cl_2) = (Na_2SO_3Aq,O) + 10273^c + (Na_2SO_4Aq,2\,HClAq);$$

wollte man das letzte Glied, welches — 3494c beträgt, vernachlässigen, so würde ein bedeutender Fehler in der Bestimmung der Reaction (Na_2SO_3Aq,O) entstehen.

In den schon publicirten zahlreichen Bestimmungen des Vfs. wird man für sehr viele Fälle die für solche Correctionen nöthigen Zahlenwerthe finden. Fordert die Berechnung einer Reaction Kenntniss anderer Reactionen, als die von ihm veröffentlichten oder derjenigen, welche sich daraus berechnen lassen, so müssen selbstverständlich specielle Versuche angestellt werden. (Ber. chem. Gesch. 6. 233; vom Vf. mitgetheilt.

Ueber die gemeinschaftliche Affinitätsconstante,

von

JUL. THOMSEN.

Vor einiger Zeit hatte der Verfasser (C.-Bl. 1872. 258) das von ihm schon vor 20 Jahren (Pogg. Ann. 92. 44) nachgewiesene *Phänomen der Affinität als Multiple einer gemeinschaftlichen Constante* näher erörtert und eine grosse Anzahl von chemischen Processen besprochen, deren Wärmetönungen Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse sind, welche um 18000° herum liegt.

Aus der genannten Mittheilung sollen hier zur Vergleichung zwei Reihen solcher Processe recapitulirt werden, nämlich:

$$\begin{cases} (N_2O_2,O\ ,Aq) = 2.18170^c \\ (N_2O_2,O_2,Aq) = 3.18214 \\ (N_2O_2,O_3,Aq) = 4.18235 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (Cu,O,SO_3Aq) = 3.18705 \\ (Pb,O,SO_3Aq) = 4.18888 \\ (Fe,O,SO_3Aq) = 5.18772 \\ (Cd,O,SO_3Aq) = 3.18094 \\ (Zn,O,SO_3Aq) = 6.18077 \\ (Mg,O,SO_3Aq) = 10.18092 \end{cases}$$

Es ist in diesen beiden Reihen der Charakter der chemischen Reaction ein ganz analoger für die Glieder jeder Reihe; in der ersten bilden sich aus Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser die Säuren des Stickstoffs, in der zweiten aus Metall, Sauerstoff und Schwefelsäure die Sulphate der Metalle. Die Abhandlung des Vfs. über die Oxydations- und Reductionsmittel, von welcher in dem vorigen Artikel ein kurzer Auszug gegeben ist, enthält viele Resultate, welche als Beispiele zur Bestätigung der mit Sicherheit dargelegten Thatsache dienen, dass die Wärmetönung chemischer Reactionen, wenn diese einen gemeinschaftlichen Charakter besitzen, als Multiple einer gemeinschaftlichen Constante hervortritt.

Vf. hat schon in seiner citirten Abhandlung (Pogg. Ann. 92) entwickelt, dass er die stark verdünnte wässerige Lösung als einen Zustand der Körper betrachtet, in welchem sie in physisch-chemischer Beziehung ebenso vergleichbar sind wie im gasförmigen Zustande, und er beschränkt sich vorläufig auf die Vergleichung chemischer Processe in solchen wässerigen Lösungen.

Wenn man nach den in der Abhandlung über die Oxydations- und Reductionsmittel aufgeführten Tabellen diejenige Wärmeentwicklung berechnet, welche resultiren würde, wenn ein in Wasser gelöstes Molekül Brom, Chlor oder Hydroxyl durch Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff in Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff oder Wasser übergeführt würde, dann erhält man folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} (Br_2Aq,H_2) &= 55654^c = 3.18551^c \\ (Cl_2Aq,H_2) &= 73764 \ = 4.18441 \\ (H_2O_2Aq,H_2) &= 91675 \ = 5.18335 \end{aligned}$$

Es ist hier die Reaction eine ganz analoge, denn die drei charakteristischen monovalenten Radicale, Brom, Chlor und Hydroxyl werden in gleicher Weise in ihre Wasserstoffverbindung übergeführt; die Wärmeentwickelung verhält sich wie 3 : 4 : 5, und zwar ist der gemeinschaftliche Factor derselbe, wie wir ihn oben gefunden haben. Es ist dieses um so mehr zu beachten, als hier Wasserstoff hinzutritt, während oben Sauerstoff in die Verbindung eintritt.

Eine ähnliche Gruppe von Processen bietet die Reaction von Chlor auf Lösungen von Eisenchlorür, Zinnchlorür und schwefliger Säure; hierzu gehört auch die Reaction

von Chlor auf in Wasser suspendirtes Quecksilberchlorür und Kupferchlorür. Aus den in der citirten Abhandlung mitgetheilten Bestimmungen folgt entweder direct oder indirect, dass

$$(Hg_2Cl_2,Aq,Cl_2) = 37075^c = 2.18537^c$$
$$(2FeCl_2Aq,Cl_2) = 54810 = 3.18270$$
$$(SnCl_2Aq,Cl_2) = 73875 = 4.18469$$
$$(SO_2Aq,Cl_2) = 73907 = 4.18477$$

Vielleicht bedarf es einer Correction für die Bildungswärme des Quecksilberchlorids aus dem Chlorür, indem dieses aus dem ungelösten in den gelösten Zustand übergeführt wird; es fehlen aber bis jetzt die nöthigen Daten zu dieser Correction. In dieser Gruppe ist es nun Chlor, welches der Rolle des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in den vorhergehenden Gruppen entspricht; die gemeinschaftliche Constante bleibt aber dennoch dieselbe.

Ein ähnliches einfaches Verhältniss in der Wärmeentwickelung zeigen die folgenden drei Reactionen.

$$(2FeSO_4Aq,O,SO_3Aq) = 36800^c = 2.18400^c$$
$$(2CrO_3Aq,3SO_3Aq) = 36884 = 2.18442$$
$$(Mn_2O_7Aq,2SO_3Aq) = 72647 = 4.18162$$

In der ersten dieser Reactionen wird schwefelsaures Eisenoxyd durch Sauersoff und Schwefelsäure in Eisenoxydsalz umgeändert; diese Reaction entspricht ganz der Umwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid mittels Chlor, und die Wärmeentwickelungen verhalten sich wie 2 : 3. In den beiden anderen Processen wird einerseits Chromsäure, andererseits Uebermangansäure durch Schwefelsäure in die normalen Sulphate des Chrom und Mangan unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt. Die Wärmeentwickelungen verhalten sich wie 2 : 4, und der gemeinschaftliche Factor ist eben derselbe wie vorher.

Schliesslich bespricht der Vf. noch die bekannte und höchst interessante Reaction des Wasserstoffsuperoxyds auf die Uebermangansäure. Wenn diese beiden Körper unter Mitwirkung einer freien Säure, z. B. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, auf einander reagiren, dann entwickeln sich für jedes Molekül Uebermangansäure 5 Moleküle Sauerstoff, indem die Körper sich gegenseitig unter Bildung von Wasser und Mangansulphat oder Manganchlorür zersetzen. Die Wärmetönung dieser Reaction ändert sich selbstverständlich etwas nach der angewandten Säure, ob Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure; sie beträgt für diese beiden Fälle

$$(Mn_2O_7Aq,5H_2O_2Aq,2SO_3Aq) = 189237^c = 10.18924^c$$
$$(Mn_2O_7Aq,5H_2O_2Aq,2Cl_2H_2Aq) = 182177 = 10.18218$$

Es entwickeln sich 10 Atome oder 5 Moleküle Sauerstoff, und die Wärmeentwickelung beträgt das 10fache des Werthes der oft besprochenen Constante.

Das Mittel des gemeinschaftlichen Factors der Wärmetönungen der hier besprochenen 12 Reactionen beträgt 18427 c, während das Mittel der oben aus der früheren Abhandlung citirten 9 Reactionen 18361c beträgt; man darf demnach wohl annehmen, dass die Constante in allen diesen Fällen als dieselbe zu betrachten sein wird, um so mehr, als von einer vollständigen Gleichheit ebensowenig hier wie für die übrigen physisch-chemischen Constanten die Rede sein kann. (Ber. Chem. Ges. **6**. 239; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Elektrolyse der Itaconsäure, von G. Aarland. Kekulé hat durch Elektrolyse der Fumarsäure Acetylen erhalten (C.-Bl. 1864. 980), dagegen ist es ihm nicht gelungen, aus der mit der Fumarsäure homologen Itaconsäure ein dem Acetylen ähnliches Gas (Allylen) zu erhalten. Da nun Kekulé von der Fortsetzung dieser Arbeit Abstand genommen zu haben scheint, und doch gerade die drei isomeren Säuren, Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure, welche als Allylendicarbonsäuren betrachtet werden können, erwarten liessen, dass sie drei isomere Allylene liefern würden, so hat Vf. es unternommen, die Untersuchung dieser drei Säuren vorzunehmen. Zugleich beabsichtigte er dabei, den experimentellen Beweis zu liefern, ob die Ansicht Carstanjen's (C.-Bl. 1872. 53), welcher die Existenz von 6 isomeren Allylenen annehmen zu müssen glaubt, in der That richtig ist. — Zuvörderst beschreibt Vf. die *Darstellung der Itacon-* und *Mesaconsäure*. Die Itaconsäure wurde genau nach dem von Wilm (Ann. Chem. Pharm. 141. 28) beschriebenen Verfahren dargestellt, indem man das durch Destillation von Citronensäure erhaltene Product, welches aus Citraconsäureanhydrid und Wasser besteht, in geschlossenen Gefässen 6—8 Stunden lang auf 140—160° erhitzte. Das gereinigte Product zeigte genau den Schmelzpunkt 160°. Mesaconsäure soll erhalten werden, wenn Citraconsäure mit Salpetersäure längere Zeit gekocht wird. Beim Erkalten soll sich dann die ziemlich schwer lösliche Mesaconsäure in porcellanartigen Massen ausscheiden. Vf. versuchte dies auf die verschiedenste Art und Weise, ohne jedoch zum gewünschten Ziele zu gelangen. Es resultirte stets nur Citraconsäure und etwas Itaconsäure. Die Methode, Citraconsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure zu behandeln, ist nicht versucht worden, da letztere zur Darstellung grösserer Mengen zu kostbar gewesen wäre. Zur Gewinnung von Mesaconsäure in grösseren Quantitäten ist bis jetzt der einzig sichere Weg der, dass man nach Th. Swarts (Jahresber. d. Chem. 19. 405) Citraconsäure mit starker Salzsäure in Röhren einschliesst und mehrere Stunden auf 120—130° im Kanonenofen erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre hat sich die gebildete Citramonochlorbrenzweinsäure in warzenförmig gruppirten Krystallen ausgeschieden. Die Röhre, in welcher nur ein schwacher Druck vorhanden ist, wird geöffnet, der Inhalt in Wasser gegossen und gekocht. Hierbei zerfällt die Citramonochlorbrenzweinsäure, $[C_3H_5Cl(COOH)_2]$, in Mesaconsäure, welche nach dem Erkalten auskrystallisirt, und in Salzsäure. Die auf diese Weise erhaltene Mesaconsäure zeigte nicht, wie in den Lehrbüchern steht, den Schmelzpunkt 208°, sondern 200,5°. Ein Irrthum kann bei diesen Bestimmungen nicht vorgekommen sein, da dieselben mehrere Male, und wie jede der vorkommenden Schmelzpunktsbestimmungen mit einem Geissler'schen Normalthermometer in Capillarröhrchen ausgeführt wurden. — Hierauf beschreibt Vf. das Verhalten der drei Säuren gegen Eisenchlorid. Freie Citraconsäure giebt bei gewöhnlicher Temperatur weder Färbung, noch Fällung, die Mischung färbt sich nur beim Erwärmen vorübergehend rothbraun. Das Ammoniumsalz färbt sich mit Eisenchlorid in der Kälte roth u. giebt beim Erwärmen einen sich in der Kälte wieder lösenden Niederschlag. Die Itaconsäure giebt in der Kälte eine schwache Färbung und beim Erhitzen einen in der Kälte unlöslichen rothbraunen Niederschlag. Das Ammoniumsalz giebt einen braunen Niederschlag, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels mit tief rothbrauner Farbe löst. Die Mesaconsäure endlich färbt sich mit Eisenchlorid nur schwach, giebt aber beim Kochen einen gallertartigen gelbbraunen Niederschlag, welcher sich beim Erkalten löst und auf Zusatz von mehr Eisenchlorid ungelöst bleibt. Das Ammoniumsalz giebt sofort einen flockigen Niederschlag, welcher sich weder beim Erhitzen, noch im Ueberschusse des Fällungsmittels, noch beim Erkalten löst. Der Apparat zur elektrolytischen Zersetzung war so eingerichtet, dass die entweichenden Gase zuerst Kalilauge, dann conc. ammoniakalische Silberlösung passiren mussten. Durch jene wurde Kohlensäure absorbirt, in letzterer aber entstand kein Niederschlag. Als man dagegen mit Brom gefüllte Liebig'sche Kaliapparate vorlegte, wurde letzteres bald entfärbt. Nach Beendigung des Versuches schüttelte man den Inhalt der Kaliapparate, zur Entfernung des noch überschüssigen Broms, mit Natronlauge, wobei sich *Allylenbromid* als ein farbloses Oel zu Boden setzte. Dieses wurde gereinigt und ergab bei der Analyse die Formel $\Theta_3H_4Br_2$ (Allylendibromid) und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Oppenheim (C.-Bl. 1864. 854) erhaltenen Körper überein. Zu grösserer Sicherheit wurde es noch mit überschüssigem Brom in eine Glasröhre eingeschlossen und 1 Tag lang auf 100—110° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war ein kleiner Druck vorhanden, hervorgebracht durch etwas Bromwasserstoffsäure, welche sich gebildet hatte. (Das Vorhandensein dieser deutet darauf hin, dass ausser Allylendibromid auch *Propylenbromid* vorhanden war, welches durch Substitution von Brom gegen Wasserstoff Bromwasserstoffsäure erzeugt. Die Anwesenheit dieses Propylens erklärt Vf. daraus, dass die Itaconsäure bei ihrer Elektrolyse nicht, wie zu erwarten war, Brenzweinsäure nach $\Theta_3H_4(\Theta\Theta\Theta H)_2 + 2H = \Theta_3H_6(\Theta\Theta\Theta H)_2$ gegeben, sondern dass sich diese gleich nach ihrer Bildung in Propylen, Kohlensäure und Wasserstoff nach $\Theta_3H_6(\Theta\Theta\Theta H)_2 = \Theta_3H_6 + 2\Theta\Theta_2 + 2H$ gespalten hat.) Das Reactionsproduct wurde dann mit Natronlauge geschüttelt, wobei sich aber kein Oel, sondern ein in Aether löslicher krystallinischer Körper abschied, der die Zusammensetzung des Allylentetrabromids, $\Theta_3H_4Br_4$, besass. Dieses Allylentetrabromid ist nicht, wie in Lehrbüchern steht, eine ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruche, sondern eine krystallinische feste, ziemlich stark und unangenehm riechende Substanz. Jedenfalls ist es mit

dem aus Brompropylen dargestellten Tetrabromid nicht identisch. — Ausser dem Allylen und der Kohlensäure traten bei der Elektrolyse keine Gase auf. Die Untersuchung des Rückstandes ergab die Gegenwart von *Akrylsäure*, deren Bildung sich durch die Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CHCOOH \\ CHCOOH \end{matrix} + 3\,O = \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}COOH + 2\,CO_2 + H_2O$$

Itaconsäure. Akrylsäure

erklärt. Ausserdem wurde noch die Gegenwart von Mesaconsäure nachgewiesen, welche nur durch eine moleculare Umsetzung in Folge der Einwirkung des elektrischen Stromes entstanden sein kann. Vf. erwähnt, dass in der ammoniakalischen Silberlösung zeitweilig ein geringer Niederschlag entstanden war. Wahrscheinlich wird die Mesaconsäure bei der Elektrolyse ein Allylen liefern, welches Wasserstoff gegen Methyl austauschen kann (vergl. Carstanjen, C.-Bl. 1872. 53). Als Hauptresultat der Untersuchung ergiebt sich also, dass die Elektrolyse der Itaconsäure ziemlich glatt verläuft. Die gasförmigen Producte bestehen aus Allylen und Kohlensäure, während im Rückstande Akrylsäure und Mesaconsäure vorhanden sind. Brenzweinsäure, welche man zu finden erwartet hatte, war nicht nachzuweisen, vermuthlich ist dieselbe gleich nach ihrer Bildung wieder zersetzt worden, worauf die Anwesenheit von Propylen schliessen lässt. Bei der Citraconsäure, deren Resultate ebenfalls ziemlich abgeschlossen vorliegen und mit deren Veröffentlichung Vf. bereits begonnen hat, sind die Verhältnisse die nämlichen, nur sind die Eigenschaften des dabei auftretenden Allylens ganz andere. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 6. 256.)

Ueber neutrales Chloralhydrat und das Chloralhydrat der Firma Saame & Co., von H. Hager. Vf. hat vor Kurzem (C.-Bl. 1873. 272) über ein von der Firma Saame & Co. bezogenes, sogen. neutrales Chloralhydrat Mittheilung gemacht. Wie nähere Erkundigungen ergeben, so hat jene Firma auf Drängen der Apotheker, da sie ein nach ihrer Ansicht total neutrales Präparat in Krystallen nicht zu verschaffen vermochte, es versucht, die vermeintliche freie Säure durch einen Zusatz einer winzigen Menge Alkalidicarbonat zu verdecken, diese Mischung aber speciell unter dem Namen *Chloralum hydratum neutrale* nur dann abzugeben, wenn das neutrale besonders betont war. Von derselben Firma hat sich Vf. einen Posten Chloralhydrat (ohne die Bezeichnung *neutrale*) kommen lassen und fand ihn in jeder Beziehung rein und auch neutral, wie sich aus dem Folgenden ergiebt. Proben krystallisirten Chloralhydrates aus anderen Fabriken, welche in Menge zur Hand waren, zeigten sich ebenso wenig sauer reagirend. Es ist dies keine auffallende Thatsache, denn als Vf. im Jahre 1870 vielmals Chloralhydrate des Handels prüfte, fand er das Schering'sche Präparat in harten Krusten stets neutral (vergl. Pharm. Centralb. 1870. 254). Da dem Vf. noch Chloralhydrat in Krusten, welches Spuren Chloral enthält, zur Hand war, konnte er den Umständen der Neutralität und der sauren Reaction nachspüren. Uebergiesst man jenes Chloralhydrat in Krusten und kleine Mengen Chloral enthaltend mit Lackmustinctur und dann mit aufgekochtem und in der Ruhe erkaltetem destillirten Wasser, so findet unter Agitation Lösung Statt, die Flüssigkeit ist blau, geht nach Verlauf von 1—2 Min. in Blauviolet über und ist nach 5—8 Min. von der Farbe, in welche Lackmuspapier durch eine Säure umgesetzt wird. Stellt man den Versuch in der Art an, dass ein Stück des Chloralhydrates sich am Grunde der Flüssigkeit lagert, während Chloralhydrat in der blauen Flüssigkeit gelöst ist, so geht die Röthung nicht von dem Niveau der Flüssigkeit aus, sondern zeigt sich im Umfange des ungelösten Stückes Chloralhydrat am stärksten. Der Luftsauerstoff hat also mit den Ursachen der Röthung nichts zu thun. Wenn man nun eine Chloralhydratlösung, welche mit Lackmustinctur gut blau gefärbt war und eine rothe Färbung angenommen hat, vorsichtig mit Aetzammon oder Natroncarbonat versetzt, so dass die blaue Farbe gerade wieder regenerirt ist, und lässt viele Stunden stehen oder erwärmt bis zum Aufkochen, so tritt die Röthung wieder ein. Wenn man endlich ein in grösseren Krystallen krystallisirtes Chloralhydrat in 60 oder 90 proc. Weingeist unter Schütteln löst und dann mit Lackmuspapier versetzt, so tritt die saure Reaction nicht ein, jedoch dann, wenn man bis zum Kochen erhitzt. Aus diesem Verhalten des Chloralhydrates zieht Vf. vorläufig den Schluss, dass Lackmusblau an und für sich in wässriger Lösung zersetzend auf Chloralhydrat einwirkt und dass ein Gehalt des Lackmus an Ammon oder fixem Alkali in freiem Zustande oder einer alkalischen Salzverbindung den säuernden Einfluss auf Chloralhydrat in Wasser gelöst entweder ausübt oder doch auch nicht verhindert. In weingeistiger Lösung fand Vf. die Chloralhydrate von Schering, Saame & Co., de Haen, Trommsdorf etc. sämmtlich neutral. Die Pharmacopoea Germanica verlangt ein neutrales Chloralhydrat. Sie zu tadeln, als habe sie damit etwas Unmögliches gefordert, liegt kein Grund vor, sie hätte nur die Reaction mit Lackmus in der weingeistigen Chloralhydratlösung vorschreiben sollen. Dass sie dies zur Zeit der Bearbeitung nicht konnte, geht aus diesem vorliegenden Berichte hervor. Die Prüfung des Chloralhydrates der Pharmacopoea Germanica ist also dahin zu ergänzen, dass das Chloralhydrat in dem verdünnten Weingeiste (Spiritus dilutus) derselben Pharmakopöe gelöst, mit Lackmustinctur versetzt, keine saure Reaction zeigen darf. (Pharm. Centralh. 14. 202.)

Vortheilhafte Verwendung der Manganlauge in der Glasindustrie. Die Manganlauge, welche nach der Zersetzung des Braunsteines durch Salzsäure übrig bleibt, ist für die Chlorkalkfabrikanten ein lästiges Nebenproduct. Sie lässt sich in der Glasfabrication als Ersatzmittel für den Braunstein vortheilhaft verwerthen, wenn man sie folgendermaassen behandelt. Die saure Lauge, wie selbe abfliesst, giesst man in einen geräumigen Holzbottich, so dass derselbe etwa zu $^1/_2$ angefüllt wird und giebt sodann gestampften ungebrannten Kalk hinein. Nach heftigem Aufbrausen scheidet sich ein bräunlicher eisenhaltiger Schlamm ab, nach dessen Absatz die fleischfarbige eisenfreie Flüssigkeit in einen zweiten Bottich abgezogen wird, in welchen man vorher eine gewisse Quantität zu Pulver gelöschten Kalkes gebracht hat. Man setzt so viel von der Flüssigkeit zu, bis ein dicker Brei entstanden ist. Dieser bräunt sich an der Oberfläche rasch. Man trocknet ihn vollständig aus, calcinirt ihn auf kurze Zeit, bis sich die dunkelbraune Färbung vollkommen entwickelt hat und wäscht diese Masse, nachdem sie zerrieben ist, vorsichtig aus. Hiernach ist die Masse als ein gutes Braunstein-Surrogat verwendbar. (Pol. J. **208**. 396.)

Eine Verwendung des Thonerdenatrons in den Baumwolldruckereien, von A. Kielmeyer. Um die Ausgaben für die in den Kattundruckereien nöthigen Mitlaufer zu ersparen, benutzt man bereits in vielen Fabriken statt derselben die zum Drucke bestimmten Baumwollenstücke selbst und zwar nach dem Sengen, ehe sie in die Bleiche gegeben werden. Nur für Anilinschwarz war man genöthigt, die bisherigen, eigens gewobenen Mitlaufer beizubehalten, weil die vom Anilinschwarz beschmutzten rohen Stücke durch die nachfolgenden Operationen der Bleiche nicht vollkommen rein dargestellt werden konnten und auch weil die Festigkeit des Fadens Noth gelitten hatte. Vf. hat nun folgendes Auskunftsmittel gefunden. Er benutzt nun schon seit einiger Zeit mit Vortheil das Thonerdenatron, welches jetzt im Handel leicht und billig zu bekommen ist, indem er dasselbe, mit dunkel gebrannter Stärke verdickt, als Papp unter Anilinschwarz druckt. Der alkalische Theil dieser Druckfarbe wirkt unter Anilinschwarz wie eine Aetzfarbe, indem bei alkalischer Reaction eine Entwickelung des Schwarz unmöglich ist; gleichzeitig scheidet sich, wo Schwarz und Thonerdenatron zusammentreffen, festes Thonerdehydrat aus und wirkt so als Reserve, indem es jede unmittelbare Berührung des Schwarz mit der Baumwollfaser verhindert. Es liegt auf der Hand, dass dieser Aetz-Reserve-Papp unter Anilinschwarz bei geeigneter Zusammensetzung und Behandlung noch als dritte Function die eines rothen Mordants übernehmen kann. Doch beschränkt sich Vf. jetzt darauf, zu zeigen, wie sich die obigen Betrachtungen über das Thonerdenatron im Grossen benutzen lassen, um rohe Baumwollstücke zu präpariren, dass sie als Mitlaufer beim Anilinschwarzdrucke dienen können, indem er gleichzeitig beifügt, dass Versuche, solche Waare mit kohlensaurem oder essigsaurem Natron zu grundiren, nicht zum Ziele geführt haben. Beide Salze wirken durch ihren Alkaligehalt hemmend auf die Entwickelung des Anilinschwarzes, aber sie können nicht zugleich als Reserve wirken, sie können nicht verhindern, dass ein Theil der durch den Druckkattun gedrungenen Farbe sich an die Baumwollfaser der Unterlage legt und zum vollen Schwarz entwickelt. Die für Anilinschwarzlaufer bestimmte rohe Waare wird nach dem Sengen auf einer Grundirmaschine zweimal durch eine kalte Lösung Thonerdenatron von 4—5° B. genommen. Man lässt die Waare 2 Stunden aufgerollt liegen, damit das Thonerdenatron möglichst gleichmässig durch das Gewebe sich vertheilt und trocknet dann auf dem Cylinder. Ein Stück à 50 Mtr. braucht für 5 Kr. (südd. Währ.) Thonerdenatron und kann für leichte Muster, z. B. Hemdemuster, 2 bis 3 Mal als Unterlage dienen. Dann wird es mit den übrigen rohen Stücken, welche für andere Druckfarben als Laufer gedient haben, vor der eigentlichen Bleiche gewaschen, in Salzsäure à 2° B. gelegt und nochmals gewaschen. Nach der fertigen Bleiche sieht man an solchen Stücken nicht das Geringste von dem Schwarzmuster, dem es als Unterlage diente, auch nicht an den Leisten der Waare; das Weiss ist ebenso schön wie bei anderen gebleichten Stücken, auch hat die anfängliche Befürchtung, es möchte Thonerdehydrat im Gewebe zurückbleiben und später zum Einfärben Veranlassung geben, sich durchaus nicht bestätigt. (Pol. J. **208**. 303.)

Anfertigung einer den kräftigsten chemischen Agentien widerstehenden schönen rothen Tinte, von R. Boettger. Man erhält dieselbe, wenn man Carmin mit etwas Wasserglaslösung in einem Porcellanmörser verreibt und dann mit so viel Wasserglaslösung verdünnt, bis das Ganze die Consistenz einer gut aus der Feder fliessenden Schreibtinte angenommen. Die mit Tinte erzeugten Schriftzüge trocknen ausserordentlich schnell und erscheinen dann spiegelglänzend. Die Tinte muss selbstverständlich vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft sorgsam geschützt und beim Nichtgebrauche in einem mit einem geölten Korke versehenen gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden. (Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1871—1872. 20.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 31. 30. Juli 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Chemisches Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 7 1/3 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Troost und **Hautefeuille,** Ueber *isomerische und allotropische Transformation.* (C. r. **76.** 1175.)

C. Hinrichs, Ueber die *moleculare Rotation der Gase.* (C. r. **76.** 1357.)

Is. Pierre u. **Ed. Puchot,** Ueber das Drehungsvermögen einiger *Derivate des Gährungsamylalkohols.* (C. r. **76.** 1332.)

J. N. Lockyer, Untersuchung über die *Spectralanalyse.* (C. r. **76.** 1399.)

Joulin, Ueber die bei mechanischen Wirkungen erzeugte *Elektricität.* (C. r. **76.** 1299.)

H. Krippendorf, Die *Berechtigung der Photographie für die Gewerbeschule.* (Polyt. Notizbl. **28.** 193.)

3. Anorganische Chemie.

Umwandlung *des amorphen Antimonmetalles in krystallinisches.* Man verbinde einen Kupferblech- und einen Platinblechstreifen mit respectiv dem negativen und positiven Leitungsdrahte einer galvanischen Batterie und tauche diese Blechstreifen in eine Auflösung von Antimonchlorid in salzsäurehaltigem Wasser. In Folge der galvanischen Wirkung wird sich das Antimon in Form eines feinen, unfühlbaren Pulvers auf der Oberfläche des Kupfers niederschlagen, von welcher es, nachdem sich genug angehäuft hat, leicht durch Hin- und Herbiegen des Blechstreifens entfernt werden kann. Wenn man das so erhaltene Metall in einer Reibschale mit dem Pistill kräftig zerreibt, so detonirt es mit einiger Heftigkeit, und diese Explosion ist mit Licht- und Wärmeentwicklung begleitet; das amorphe Metallpulver geht dabei in den krystallinischen Zustand über. Der Verfasser hat nicht untersucht, ob dasselbe Resultat durch Erhitzen des Pulvers erhalten werden kann, wie es bekanntlich nach Bunsen's Beobachtung im hohen Grade bei dem Rhodium und Iridium der Fall ist, welche in analoger Weise aus ihren Salzlösungen abgelagert wurden. (Pol. J. **207.** 427.)

E. Duvillier, Einwirkung von *Salpetersäure auf chromsaures Blei.* Zur Zersetzung dieses Salzes durch Salpetersäure sind ungefähr 2 Theile der letzteren erforderlich. Die Flüssigkeit enthält nach dem Erkalten nur 1 p. c. Bleioxydlösung, da das gebildete Nitrat in Salpetersäure nur sehr wenig löslich. (C. r. **76.** 1353.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

L. Prunier, Ueber das *synthetisch dargestellte Aethylacetylen* und seine Identität mit dem Crotonylen. Vf. hat Aethylen und Acetylen dadurch mit einander direct verbunden,

dass er das Gemenge beider durch ein zur beginnenden Rothgluth erhitztes Rohr leitete. Der Kohlenwasserstoff C_4H_6, welcher sich hierbei bildet, verbindet sich mit Brom zu dem Tetrabromid $C_4H_6Br_4$, welches bei 113—115° schmilzt. Dasselbe scheint daher mit dem Tetrabromid, welches CAVENTOU aus den durch Compression des Leuchtgases condensirten Kohlenwasserstoffen und HENNINGER durch Reduction des Erythrits erhalten hat, identisch zu sein. (C. r. **76**. 1410; Ber. Chem. Ges. **6**. 825.)

G. Hinrichs, Ueber die *Siedepunkte und die Molecularvolumen der isomeren Chlorüre der Aethylreihe.* (C. r. **76**. 1408.)

Cahours, Ueber neue *Derivate des Propyls.* (Forts. z. C.-Bl. 1873. 275.) *Berylliumpropyl* wurde durch Erhitzen von Quecksilberpropyl mit Beryllium auf 130° dargestellt; es bildet eine farblose, bei 244—246° siedende Flüssigkeit; an der Luft verbreitet es, ohne sich zu entzünden, weisse Nebel. Es wird bei — 17° nicht fest; Wasser zersetzt es lebhaft unter Gasentwicklung und Abscheidung von Beryllerdehydrat. — *Berylliumäthyl* gleicht dem vorhergehenden und siedet bei 185—188° — *Kieselsäurepropyläther*, $Si(OC_3H_7)_4$, bildet sich wie die entsprechende Aethylverbindung, wenn man Propylalkohol langsam zu Siliciumchlorid setzt; er siedet bei 225—227° und besitzt bei 18° eine Dichte von 0,915; Wasser zersetzt ihn langsam unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat. Erhitzt man den Aether mit Siliciumchlorid auf 160—170°, so erhält man, je nach den angewendeten Proportionen der beiden Substanzen, das Monochlorhydrin oder Dichlorhydrin des Kieselsäurepropyläthers. Das Monochlorhydrin, $Si(OC_3H_7)_3Cl$, stellt eine farblose, bei 208—210° siedende Flüssigkeit dar, deren Dichte 0,980 ist; es entsteht nach der Gleichung:

$$3[Si(OC_3H_7)_4] + SiCl_4 = 4[Si(OC_3H_7)_3Cl].$$

Das Dichlorhydrin, $Si(OC_3H_7)_2Cl_2$, bildet eine farblose Flüssigkeit von ätherischem, schwach stechendem Geruche, welche bei 185—188° siedet und die Dichte 1,028 besitzt. — *Borpropyl*, $Bo(OC_3H_7)_3$, aus normalem Propylalkohol und Chlorbor erhalten, siedet bei 172 bis 175° und besitzt bei 16° die Dichte 0,867. — *Propylallophanat*, $C_5H_{10}NO_3$, nach der Methode von HOFMANN, durch Erhitzen von Propylalkohol mit überschüssigem Harnstoffe dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich in kaltem Wasser wenig auflösen, in heissem Wasser und in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Es schmilzt zwischen 150 und 160°. Wendet man umgekehrt einen Ueberschuss von Propylalkohol an, so entsteht *Propyluräthan*, $C_4H_9NO_2$; dasselbe bildet lange glänzende, bei 52—53° schmelzende Prismen, welche sich in Wasser, Alkohol u. Aether leicht lösen; es siedet bei 194 bis 196°. (C. r. **76**. 1383; Ber. Chem. Ges. **6**. 821.)

G. A. Barbaglia, Ueber die Einwirkung des *Chlors auf den Isobutylaldehyd.* Der Isobutylaldehyd giebt bei der Einwirkung von Chlor (nicht wie der Valeraldehyd, unter gleichen Umständen Monochlorvaleraldehyd, AD. SCHRÖDER, C.-Bl. 1871, 403, sondern) eine Verbindung von der Formel C_3H_5ClO. Um diese darzustellen, leitet man durch den Butylaldehyd unter Anwendung einer Kältemischung einen langsamen Chlorstrom, behandelt das stark salzsaure Product mit Wasser und Marmor, entfernt die obenauf schwimmende ölige Schicht, welche secundäre Zersetzungsproducte enthält und destillirt die wässrige Lösung ab. Das Destillat trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere als eine Mischung von Isobutylaldehyd mit der entstandenen Chlorverbindung ist, während die obere Schicht aus einer Lösung dieser beiden Körper in Wasser besteht. Nachdem letztere entfernt, entwässert man die erstere mit Chlorcalcium und fractionirt. Sobald der unveränderte Isobutylaldehyd übergegangen ist, zeigt der Rest der Flüssigkeit einen constanten Siedepunkt von 120°. Der bei dieser Temperatur siedende Körper ist eine farblos durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem Geruche, deren Dämpfe die Schleimhaut heftig angreifen und namentlich die Augen bis zur Entzündung reizen. Diese Dämpfe sind brennbar; ihre Flamme zeigt die den Chlorverbindungen eigenthümliche, grüne Umsäumung. Die Analyse ergab die obige Formel. Ueber die Constitution dieser Verbindung ist Vf. noch nicht zu bestimmten Aufschlüssen gelangt. Das Monochloraceton, $CH_2Cl—CO—CH_3$, u. das Epichlorhydrin, $CH_2Cl—CH—CH_2$ (mit O-Brücke zwischen CH und CH_2), haben zwar ähnliche Sdpte., allein ihre Entstehung aus dem Isobutylaldehyd $CHO—CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ wäre nur durch eine gewaltsame Umordnung der Atome im Molekül zu erklären, während andererseits der Umbildung der Butylverbindung in eins der Monochlorderivate des Propylaldehyds $CH_3—CHCl—CHO$ oder $CH_2Cl—CH_2—CHO$ keinerlei Schwierigkeit im Wege steht. Es verdient bemerkt zu werden, dass der hier erhaltene Körper in der That in auffallendem Grade einige der Aldehydcharaktere zeigt. So werden Silbersalze unter Bildung eines Metallspiegels reducirt und bei der Einwirkung von Natriumhydrosulphit entsteht eine schön krystallisirte Doppelverbindung $C_3H_5ClO, NaHSO_3$. Da aber die Acetone ebenfalls derartige Verbindungen mit Hydrometallsulphiten bilden, so würde man erst berechtigt sein, eine der angeführten Structurformeln für die Chlorverbindung zu adoptiren, wenn es gelänge, sie durch Oxydation in eine der Chlorpropionsäuren zu verwandeln. Vf.

hält die bis jetzt an der Verbindung gemachten Beobachtungen noch nicht für ausreichend, um die Natur derselben festzustellen. — Durch Einwirkung von Salpetersäure erhält man daraus ein Nitroderivat von der Formel $C_3H_4ClNO_2$: Weisse Prismen oder Täfelchen, welche bei 110° ohne Veränderung schmelzen, und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren; sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten ist neutral; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer; allein diese saure Reaction scheint von einer beginnenden Zersetzung herzurühren, sie vermehrt sich schon in der Kälte, sehr rasch beim Erhitzen auf 100°; die Flüssigkeit enthält alsdann reichliche Mengen von Salzsäure. Lässt man eine mässige Quantität Wasser in zugeschmolzener Röhre bei 100° auf die Krystalle einwirken, so zeigen sie sich nach dem Oeffnen der Röhre völlig verändert; es ist ein neuer, sehr schön krystallisirter Körper entstanden, welcher erst bei 171° schmilzt und dessen Natur zu erforschen bleibt. (Ber. chem. Gesch. 6. 317.)

Eug. Sell, Zur Kenntniss der *Senföle*. Vf. liess Chlor auf *Aethylsenföl* einwirken, welches er, um die Reaction zu mässigen, mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers verdünnte. Das dadurch erhaltene Product erschien nach dem Trocknen als ein gelblich weisses Pulver von geringer Beständigkeit und lieferte bei der Analyse keine zufriedenstellenden Resultate. Uebergiesst man es aber mit Natriumhydrat, so verwandelt es sich unter Ausscheidung von wenig Schwefel in ein braunes schweres Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und nach gehöriger Reinigung die Zusammensetzung $(C_2H_5\text{-}CSN)_2O$ zeigt. Es ist hiernach eine Verbindung von 2 Mol. Senföl mit 1 At. Sauerstoff. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 42°, sind in Wasser fast unlöslich, löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, und werden von conc. Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe oxydirt; mit Platinchlorid geben sie eine unkrystallinische, rothe Verbindung. Behandelt man die Krystalle mit Schwefelammonium, so scheidet sich augenblicklich Schwefel ab. Das Filtrat liefert beim Eindampfen schöne Krystalle, eine Analyse derselben war wegen zu geringer Menge bis jetzt nicht möglich, doch hat sich Vf. durch Bestimmung des bei etwa 60° liegenden Schmelzpunktes überzeugt, dass dieser Körper nicht, wie man hätte erwarten können, Aethylharnstoff ist. Vf. wird diese Versuche fortsetzen. (Ber. Ch Ges. 6. 322.)

E. Demarçay, Ueber die *Verbindungen des Titanchlorids* mit verschiedenen Aethern. C. r. 76, 1414.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

C. Chojnaki, Ueber die *Synthese des Phenylallyls*, *Allylbenzols*. Dieser Körper entsteht durch Erhitzen von Benzol mit Jod- und Bromallyl und Zink auf 100°. (C. r. 76. 1413.)

Jul. Strakosch, Ueber einige *neue Glieder der Stilbengruppe*. *Dinitrostilben* wurde erhalten durch Einwirkung von Kalilauge auf Nitrobenzylchlorid nach

$$\begin{matrix} C_6H_4NO_2 - CH_2Cl & & KOH & & C_6H_4NO_2 - CH & & KCl & & H_2O \\ & + & & = & \Vert & + & & + & \\ C_6H_4NO_2 - CH_2Cl & & KOH & & C_6H_4NO_2 - CH & & KCl & & H_2O \end{matrix}$$

Die Reaction besteht also einfach darin, dass Salzsäure abgespalten wird und zwei so entstandene zweiwerthige Reste sich zusammenlagern. Dinitrostilben krystallisirt in glänzenden gelben grünschimmernden Nadeln, löst sich sehr wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol, in erheblicherer Menge nur in Nitrobenzol. Auch heisser Eisessig löst es in nicht unbeträchtlicher Quantität, um beim Erkalten den grössten Theil in warzig gruppirten Krystallen wieder abzusetzen. Dinitrostilben sublimirt in gelben Blättern und schmilzt bei einer Temperatur, die höher als 280° liegt, abgekühlt erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Es liefert mit Salpetersäure behandelt gelbe harzartige Körper.

Amidonitrostilben $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)CH \\ \Vert \\ C_6H_4(NO_2)CH \end{matrix}$ wurde aus dem vorigen durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten. Es krystallisirt aus heissem Nitrobenzol in purpurrothen Krystallblättchen, welche sich nur in dem angeführten Lösungsmittel leicht, sehr schwer dagegen in Alkohol, Aether und Benzol, gar nicht in Wasser löslich zeigen. Schmelzpunkt 229—230°. Bei höherer Temperatur sublimirt der Körper in rothen Blättchen. Die basischen Eigenschaften sind, wie wohl nicht anders zu erwarten war, sehr wenig ausgeprägt. Heisse Salzsäure löst zwar d. Amidonibrostilben auf, unter Bildung eines beim Erkalten in seideglänzenden gelblichen Nadeln auskrystallisirenden Salzes, letzteres zersetzt sich jedoch schon beim Erwärmen oder bei Berührung mit Wasser in die Base und Salzsäure, ein Uebergang, welcher sich sofort durch den Wechsel der gelben Farbe des Salzes in die rothe der Base zu erkennen giebt. Aus Alkohol, welchem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, krystallisirt das Salz unverändert. Die Darstellung eines Platinsalzes konnte nicht bewerk-

stelligt werden. *Diamidostilben* $\begin{array}{l}C_6H_4(NH_2)CH\\ \vert\\ C_6H_4(NH_2)CH\end{array}$ wurde durch weiter fortgesetzte Einwirkung von Schwefelammonium dargestellt. Es bildet glänzende Blättchen, welche sich an der Luft leicht bräunen, schwer löslich in Benzol, Aether und Weingeist sind, von Alkohol dagegen leicht aufgenommen werden. Auf die Schmelztemperatur 170° erhitzt, bräunt sich die Base stark und sublimirt bei höherer Temperatur in weissen Blättchen unter theilweiser Zersetzung. Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen weissen Blättchen. Es wurden ferner dargestellt das Sulphat und das Nitrat und auch ein Platindoppelsalz. (Ber. Chem. Ges. **6**. 328.)

R. Biedermann, Ueber einige *Kresolderivate*. Vf. erhielt *Monochlorkresol* durch Einwirkung von Chlor auf dampfförmiges Kresol. Man muss hierbei sorgfältig Feuchtigkeit abhalten, da sonst bei der Desillation unfehlbar Theerbildung eintritt. Das Product bildet lange Krystallnadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, lässt sich aber daraus nicht schön auskrystallisiren. Das geeignetste Lösungsmittel ist Petroleumäther, woraus der Körper in sehr schönen seideglänzenden Nadeln erhalten wird. Schmelzpunkt 56°, Sdp. 240°. Der Körper ist sehr wenig reactionsfähig, was wohl zur Annahme berechtigt, dass das Chloratom nicht in der Seitenkette, sondern im Benzolkern sich befindet. (Ber. Ch. Ges. **6**. 325.)

Rich. Wanstrat, Zur Geschichte der *Salicylsäurederivate*. Nach Hofmann (C.-Bl. 1866. 305) erhält man durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Salze der aromatischen Amine Basen mit dreiatomigen Kohlenwasserstoffradicalen. Vf. wollte das Verhalten der Oxysäuren unter gleichen Bedingungen studiren und liess deshalb Phosphortrichlorid auf ein Gemisch von Salicylsäure und Anilin einwirken. Man erhielt eine Verbindung von der Formel $\begin{array}{l}C_6H_4.OH\\ \vert\\ CO(NH.C_6H_5),\end{array}$ welche Vf. *Salicylsäure-Anilid* nennt. Dieselbe schmilzt bei 134—135°, wird von verdünnten Säuren nicht, von verdünnten Alkalien sehr allmälig beim Kochen in ihre Componenten, Salicylsäure und Anilin, zersetzt. Mit Barythydrat geschmolzen, liefert sie Phenol und Anilin. In conc. Schwefelsäure ist der Körper löslich, wird indess aus der Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. In Alkohol gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, giebt er die für Salicylsäurederivate charakteristische Violettfärbung. Die Bildung des Körpers erfolgt nach:

$$C_7H_6O_3 + C_6H_7N = C_{13}H_{11}NO_2 + H_2O.$$

Demnach hat das Phosphortrichlorid einfach Wasser entziehend gewirkt und es haben sich nach Herausnahme eines Hydroxyls aus dem Carboxyl der Säure und eines der Amidgruppe des Anilins angehörigen Wasserstoffatoms, die Molecularfragmente beider zu einem neuen Molekül vereinigt. — In analoger Weise wurde das *Salicylsäure-Nitranilid* $\begin{array}{l}C_6H_4.OH\\ \vert\\ CO(NH.C_6H_4.NO_2)\end{array}$ erhalten, welches kleine, gelblich gefärbte, warzenförmig gruppirte, bei 217—218° schmelzende Nadeln darstellt, ebenfalls mit Eisenchlorid die erwähnte Salicylsäurereaction giebt und auch Säuren und Alkalien gegenüber ein vollkommen mit dem des Anilids der Salicylsäure übereinstimmendes Verhalten zeigt. Das *Salicylsäure-Toluidid* $\begin{array}{l}C_6H_4.OH\\ \vert\\ CO(NH.C_6H_4.CH_3)\end{array}$ wird erhalten durch Vermischen von je 3 Mol. Salicylsäure und Toluidin mit 1 Mol. Phosphortrichlorid. Es krystallisirt in weissen bei 155—156° schmelzenden Prismen, wird durch Kochen mit Kalilauge in Toluidin und Salicylsäure und durch Schmelzen mit Barythydrat in Phenol und Toluidin zerlegt. Es löst sich in siedendem Wasser weit schwieriger, als das Salicylsäure-Anilid; das sonstige Verhalten desselben, Lösungsmitteln gegenüber, stimmt nahezu mit dem der Anilinverbindung überein. (Ber. Chem. Ges. **6**. 336.)

Rud. Biedermann u. **W. A. Pike**, Ueber *Kresotinsäure*. Dieselbe wurde aus Kresol nach Kolbe's Methode durch Auflösen von Natrium in Kresol bei gleichzeitigem Einleiten eines Kohlensäurestromes dargestellt. Sobald die Masse so dick geworden war, dass das Natrium sich nicht mehr auflöste, wurde das Ganze mit Wasser übergossen. Das entstandene kresotins. Natrium war merkwürdiger Weise nur zum geringsten Theile in dem Wasser gelöst; der weitaus grösste Theil der Säure befand sich in dem überschüssigen Kresol und Kresolnatron. Die Vff. gewannen sie hieraus, indem sie die Masse mit einer ganz conc. Lösung von Ammoniumcarbonat, in der das Kresol unlöslich ist, wiederholt schüttelten, und dann aus der wässrigen Lösung die Säure mit Salzsäure fällten. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde sie vollständig rein erhalten. Es war stets nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Kresols in Säure umgewandelt; wie es scheint, ist eines der isomeren Kresole leichter der Synthese fähig, als die anderen vermuthlich vorhandenen. Die Säure zeigt nach sorgfältiger Reinigung den Schmelzpunkt 174°

(KOLBE 158°, ENGELHARDT u. LATSCHINOFF 168—173°), krystallisirte aus heissem Wasser in sehr schönen glänzenden Nadeln, die ganz das Aussehen der Salicylsäure haben, und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen. Es wurden dargestellt das Calcium-, das Barium- u. das Silbersalz. Letzteres diente zur Darstellung des Kretosinsäure-Methyläthers $C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\COOCH_3\end{cases}$ indem man es im zugeschmolzenen Rohre mit Jodmethyl zersetzte. Dieser dem *Gaultherialöle homologe Aether* siedet bei 236—237° und zeigt einen diesem Oele ganz ähnlichen Geruch. Mit Kali versetzt, entsteht bei mässiger Temperatur zunächst eine compacte weisse Masse von methylkresotins. Kalium, das sich bei weiterem Erwärmen in Methylalkohol und Kresotinsäure zerlegt, ganz analog der Reaction, wie sie auch das Gaultheriaöl zeigt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether entsteht Methylalkohol und *Kresotinamid*, eine feste, schwer lösliche Masse, die nicht näher untersucht wurde. (Ber. Chem. Ges. **6**. 323.)

W. Haarmann, Ueber einige *Derivate d. Salicylaldehydes.* SCHISCHKOFF (Ann. Chem. Pharm. **114**. 373) erhielt durch Erhitzen gleicher Volumen Anilin und Salicylaldehyd unter Abspaltung von Wasser das *Salicylanilid* $\left.\begin{matrix}C_7H_6O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$. Ein analoger Körper, *Monobromsalicylanilid*, entsteht nach d. Vfs. Versuchen, wenn man Anilin unter den nämlichen Bedingungen auf Monobromsalicylaldehyd einwirken lässt. Derselbe bildet ziegelrothe glänzende Nadeln, welche sich in ihren Eigenschaften an das Salicylanilid anlehnen. — Vf. hat auch die Einwirkung der Blausäure auf das Salicylamilid untersucht und *cyanwasserstoffsaures Salicylanilid* $\left.\begin{matrix}C_7H_6O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N,HCN$ erhalten. Dieses bildet rein weisse Krystallblättchen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft wird es hellroth, ohne sich zu zersetzen; andauernd bei 100° oder auf eine höhere Temperatur erhitzt, zersetzt es sich in Blausäure und einen harzartigen Rückstand. — *Salicylparanitranilid* entsteht durch Einwirkung von Paranitranilin auf Salicylaldehyd. Es bildet hellgelbe feine Nadeln, welche bei 115° schmelzen und sich wie das Salicylanilid verhalten. Ein Versuch, auch diese Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure zu vereinigen, lieferte ein von dem erwarteten verschiedenes Resultat. Ein Gemenge von Nitranilin und Salicylaldehyd wurde längere Zeit mit einem Ueberschusse von wasserfreier Blausäure in einem verschossenen Gefässe aufbewahrt. Schon nach wenigen Tagen war die Masse schwarz geworden und es hatten sich kleine, rothe Nadeln gebildet. Getrocknet und durch Alkohol von dem schwarzen Körper getrennt, erschien die Substanz hellroth, zeigte den Schmelzpunkt 205°, und erwies sich unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether. Durch starke Säuren und Alkalien wird sie nur schwierig unter Abgabe von Blausäure zerlegt. Die Zusammensetzung konnte nicht genau festgestellt werden. — Durch Einwirkung von Cyanammonium auf Salicylaldehyd erhielt Vf. einen Körper von der Zusammensetzung $C_{29}H_{21}N_3O_3$, welcher nach der Gleichung

$$4\,C_7H_6O_2 + 2\,H_3N + HCN = C_{29}H_{21}N_3O_3 + 5\,H_2O$$

entsteht. Ein zweiter, diesem ähnlicher Körper bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd mit etwas Cyanammonium erhitzt. Beim Erkalten krystallisiren aus der Flüssigkeit hellgelbe Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind, bei 143° schmelzen, sich bei höherer Temperatur zersetzen und die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}N_2O_4$ haben. Die Entstehung wird durch die Gleichung

$$3\,C_7H_6O_2 + H_3N + HCN = C_{22}\,H_{18}N_2O_4 + 2\,H_2O$$

veranschaulicht. Der Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von REINECKE und BEILSTEIN (C.-Bl. 1865, 113) dargestellten *Hydrocyansalid* überein, welchem diese Forscher die Formel $C_{22}H_{18}N_2\,O_3$ beilegen. Da sich dieser Ausdruck von dem aus des Vf. Versuchen erschlossenen nur durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser unterscheidet, so wird Vf. bei der Fortsetzung seiner Versuche noch einmal auf diese Verbindung zurückkommen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 338.)

Rich. Wanstrat, Beitrag zur Kenntniss der *Thioamide. Thiocuminamid*, in Alkohol gelöst, wird durch Jod in ähnlicher Weise zersetzt wie das Thiobenzamid (HOFMANN, C.-Bl. 1870. 24): Es werden nämlich 1 Schwefelatom und 4 Wasserstoffatome entzogen, worauf sich zwei frei gewordene moleculare Fragmente zu einer neuen Verbindung zusammenlagern. So entsteht aus dem Thiocuminamid $\begin{matrix}C_6H_4(C_3H_7).C:N\\ \dot{S}\quad|\\ C_6H_4(C_3H_7).\dot{C}:N.\end{matrix}$ Diese Verbindung ist im Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und conc. Schwefelsäure. Aus der Lösung in letzterer wird sie durch Wasser unverändert abgeschieden. Durch längeres Kochen mit conc. Kali- oder Natronlauge zerfällt das Molekül dieses Körpers in Schwefel und Cumonitril, welch' letzteres sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cuminsäure und Ammoniak umsetzt. Verdünnte Alkalien und Säuren, sowie Bleioxyd sind auf die erwähnte Substanz ohne Einwirkung. —

Amidothiobenzamid giebt mit Jod eine Verbindung von der Formel $\begin{array}{l} C_6H_4(NH_2).C:N \\ \quad S \quad | \\ C_6H_4(NH_2).C:N. \end{array}$ Dieselbe besitzt deutlich basische Eigenschaften. Sie giebt ein krystallinisches schwefelsaures und salzsaures Salz, ebenso ein schwach gelblich gefärbtes, voluminöses Platinsalz, dessen Analyse zeigt, dass sich die Salzbildung unter Anlagerung zweier Moleküle Säure vollzieht. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt zwischen 128 und 129°. Sie ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol löslich. Auch *Thiocinnamid* wurde mit Jod behandelt, allein es ist dem Verfasser nicht gelungen. die dabei auftretenden Erscheinungen aufzuklären. — Das oben erwähnte *Umsetzungsproduct des Thiocuminamids* wurde in Alkohol gelöst und mit nascirendem Wasserstoffe (Zink u. Salzsäure) behandelt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendigt war. Als die Flüssigkeit in Kalilauge geschüttet, das alkalische Gemenge mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug der Destillation unterworfen wurde, blieb ein bräunlicher, harzartiger Rückstand zurück, welcher von kleinen Krystallen durchsetzt war. Durch Auskochen mit Wasser gingen letztere in Lösung und setzten sich in quadratischen Blättchen an den Gefässwänden an. Auf einem Filter gesammelt, wurde ein Theil derselben in Alkohol gelöst, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ohne jedoch ein Platinsalz zu liefern. Um über die Natur dieses Körpers einige Klarheit zu erlangen, wurde eine geringe Menge analysirt, doch wurden keine bestimmten Aufschlüsse gewonnen. (Ber. Ch. Ges. **6**. 332.)

T. L. Phipson, Ueber das *Phenolcyanin*. Dieser blaue Stoff bildet sich aus Phenol unter dem gleichzeitigen Einflusse von Ammoniak und Sauerstoff. In festem Zustande bildet es eine dunkelbraune Masse mit kupferigen Reflexen, die sich in Alkohol, Benzin und Ammoniak, dagegen nicht in Wasser löst. Sie ist schmelzbar und verflüchtigt sich theilweise unter Entwicklung purpurner Dämpfe. Säuren färben sie roth; Zink entfärbt die saure Lösung, und die Farbe erscheint wieder an der Luft nach Zusatz von Ammoniak. Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht wahrscheinlich der Formel C_6H_5NO od. $C_8H_7NO_2$. (C. r. **76**. Ber. Chem. Ges. **6**. 823.)

H. Gal, Ueber eine *mit dem Piperidin isomere Base*. Durch Einwirkung von *Jodallyl* auf die Kaliumverbindung des *Nitroäthans* erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche, obwohl sie nicht vollständig gereinigt werden konnte, von dem Vf. für $C_{10}H_9NO_4$ angesehen wird. Sie entsteht nach der Gleichung:

$$C_4H_4KNO_4 + C_6H_5J = C_{10}H_9NO_4 + KJ.$$

Durch Zink und Salzsäure wird sie reducirt und giebt eine flüchtige Base, die durch Kali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf überdestillirt wird. Dieses Amin, $C_{10}H_9,NH_2$, siedet bei 85° und löst sich in Wasser und in Alkohol; es bildet mit Säuren Salze und giebt ein in gelben Schuppen krystallisirendes Chloroplatinat. Die Base wirkt heftig auf Schwefelkohlenstoff ein, giebt aber keine krystallisirte Verbindung. Sie besitzt dieselbe Zusammensetzung wie Piperidin, ist jedoch mit demselben nicht identisch, sondern nur isomer. (C. r. **76**. 1354; Ber. Chem. Ges. **6**. 767.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

G. Déherain, Ueber die *Absorption des Stickstoffs* durch die Ackererde. Vf. hat durch frühere Untersuchungen schon gezeigt, dass Traubenzucker oder Humus bei Gegenwart von Alkali in der Hitze Stickstoff absorbiren kann; er hatte damals angenommen, dass der Stickstoff sich hierbei zu Salpetersäure oxydirt. Diese Annahme hat sich jedoch als unhaltbar erwiesen, da in einigen Versuchen auf 50 C.-C. Luft 13—17 C.-C. Stickstoff verschwanden und die 50 C.-C. Luft bei Weitem nicht genug Sauerstoff enthalten, um den Stickstoff in Salpetersäure zu verwandeln. Vf. hat ferner beobachtet, dass, in allen Versuchen, wo Stickstoff absorbirt worden, gleichzeitig aller Sauerstoff verschwunden war, dass die Abwesenheit von Sauerstoff sogar eine nothwendige Vorbedingung für das Gelingen des Versuches ist. Leitet man durch ein, bis zur beginnenden Zersetzung erhitztes Gemenge von Traubenzucker und Kali Stickstoff, so werden bedeutende Mengen absorbirt; Vf. nimmt an, dass sich Ammoniak bildet, welches mit der humusartigen Masse in Verbindung tritt. Das Product bildet eine schwarze, an Stickstoff sehr reiche Masse. Derselbe Process hat auch in der Kälte statt, jedoch langsamer. In der Ackererde wird daher eine Stickstoffabsorption stattfinden, da hier die verschiedenen Bedingungen vereinigt sind: eine in Zersetzung befindliche organische Substanz (Humus, Dünger), eine Base (Kalk) und an Sauerstoff sehr arme Luft. (C. r. **76**. 1390; Ber. Chem. Ges. **6**. 679)

Joulie, Ueber die *Assimilirbarkeit der Superphosphate* durch die Pflanzen. Vf. betrachtet die Superphosphate als Gemenge von Calciumsulphat, freier Phosphorsäure, saurem zweibasischen und unzersetztem dreibasischen Calciumphosphat. Der Verlust an löslicher Phosphorsäure, welchen die Superphosphate mit der Zeit erleiden, wird nach Joulie durch die Bildung von zweibasischem Calciumphosphat bedingt; letzteres entsteht eines theils durch die Einwirkung der freien Phosphorsäure auf das dreibasische Phosphat, andererseits durch

die Zersetzung des sauren Phosphates in Phosphorsäure und zweibasisches Phosphat. Das zweibasische Salz wird ebenfalls von den Pflanzen aufgenommen, und der Werth eines Superphosphates, aus der löslichen Phosphorsäure berechnet, ist daher viel zu gering. Vf. stützt sich zur Preisbestimmung auf die in Ammoniumcitrat lösliche Phosphorsäure. (C. r. **76**. 1288; Ber. Chem. Ges. **6**. 766.)

A. Brown u. **Th. Fraser**, Beobachtungen in Bezug auf die Mittheilung von Rabuteau über die *giftigen Wirkungen des Tetramethylammonium- und des Tetramylammoniumjodürs*. (C. r. **76**. 1361.)

H. Gal, Untersuchungen über die im Handel vorkommende Essenz *Alan-Gilan* oder *Hilan-Hilan*. Dieselbe kommt von der Blüthe eines Baumes der Familie der Annonaceen, von der *Unono odoratissima*. Die Substanz ist sehr theuer (2500 Fr. per Kilogr.), besitzt bei 0,15° eine Dichte von 0,980, destillirt, ohne kohligen Rückstand zu lassen, zwischen 160 u. 300°; eine Schicht von 5 Cm. Länge dreht die Polarisationsebene um 14° nach links. Kalilauge verseift die Essenz theilweise unter Bildung von benzoësaurem Kalium; der nicht angegriffene Theil besitzt keinen regelmässigen Siedepunkt; er besteht aus sauerstoffhaltigen Producten, die noch nicht näher untersucht sind. (C. r. **76**. 1482; Ber. Chem. Ges. **6**. 824.)

7. Analytische Chemie.

H. Joulie, Ueber die *Bestimmung der Phosphorsäure* in den natürlichen Phosphaten, den Superphosphaten und den Düngern. (C. r. **76**. 1488.)

Ch. Mène, Ueber die *Bestimmung der Phosphorsäure* in den Düngern, Koprolithen, fossilen Phosphaten etc. (C. r. **76**. 1419.)

E. Duvillier, *Nachweisung und Bestimmung von Bleisulphat* in dem käuflichen Chromgelb. Man reducirt die Chromsäure mit einer Mischung von Alkohol und verdünnter Salpetersäure, dampft zur Trockne, löst wieder in Wasser, filtrirt das unlösliche Bleisulphat ab und wägt. (C. r. **76**. 1352.)

H. Pellet, *Bestimmung des gesammten Stickstoffgehaltes der Dünger*. (C. r. **76**, 1487.)

B. Wackenroder, Apparat zur quantitativen *Bestimmung der Kohlensäure in den Saturationsgasen* der Zuckerfabriken. (Pol. J. **208**. 294.)

K. Calmberg. *Prüfung der Magnesia* und des Zinkoxyds auf einen *Gehalt an Kohlensäure*. Die Prüfung dieser Präparate auf einen Gehalt an Kohlensäure wird oft mangelhaft ausgeführt, ein Fehler, der hauptsächlich den betreffenden Lehrbüchern, welche diese Methode zu oberflächlich behandeln, zuzuschreiben ist. Man nehme eine Probe Magnesia oder Zinkoxyd und schüttle sie in einem Reagensglase mit Wasser, einerlei, ob vorher in einer Reibschale angerührt, oder nicht, man hört das eigenthümliche Prickeln, welches also in diesem Falle nur von eingeschlossener und eingeschüttelter Luft herrührt. Beim Zinkoxyd, welches sich vermöge seines grösseren specifischen Gewichts schneller absetzt, als die Magnesia, sieht man verhältnissmässig noch lange Zeit, wenn man das Reagensglas nach dem Schütteln etwas schräg hält, die Luftbläschen von unten an bis oben hin steigen. Um demnach vor Täuschung sicher zu sein, reibe man die genannten Oxyde mit Wasser an, erwärme sie etwas zur noch vollständigeren Austreibung der atmosphärischen Luft im Reagensglase über der Spiritus- oder Gaslampe, giesse überstehendes Wasser bis auf eine kleine Schicht ab und lasse nun erst die betreffende Säure zur Austreibung der Kohlensäure am Rande des Glases einlaufen, schüttle durchaus nicht, sondern bringe nur durch langsames Hin- und Herbewegen des Reagensglases die hinzugeschüttete Säure mit dem Oxyde immer mehr in Berührung. (Wittstein's Vrtljhrschr. **22**. 292.)

E. Donath, Notiz zur *Bestimmung des Paraffins* in den Stearinsäure- (Milly) Kerzen. M. Hock (C.-Bl. 1872. 136) hat eineMethode zur Bestimmung des Paraffins in Stearinkerzen angegeben, nach welcher man die Kerzensubstanz mit Kalilauge von nicht allzu hoher Concentration (die wichtige Angabe derselben fehlt) behandelt, durch Zusatz von Kochsalz die gebildete Seife ausscheidet, welche zugleich das unveränderte Paraffin einhüllt, die Seife am Filter mit kaltem Wasser oder sehr verdünntem Weingeiste wegwäscht, das Filter sammt der restirenden Masse bei 35—40° trocknet, das Paraffin am Filter mit Aether auszieht und als Verdunstungsrückstand bestimmt. Vf. hatte Gelegenheit sich dieser Methode bedienen zu sollen, fand aber, dass sie äusserst unpraktisch ist. Bei der Schwerlöslichkeit der ausgesalzenen Seife in kaltem Wasser oder verdünntem Weingeiste ist das Wegwaschen derselben vom Filter durch diese Lösungsmittel eine äusserst langwierige, selbst bei Anwendung der Wasserluftpumpe mitunter tagelang dauernde Operation. Wärmeres, bloss laues Wasser anzuwenden, führt nicht zum Ziele, weil dann das Paraffin durch Emulsionsbildung mit durchs Filter geht. Auch das Ausziehen des Paraffins am Filter mit Aether ist wegen der Flüchtigkeit des letzteren und des Umstandes, dass derselbe bei gewöhnlicher Temperatur Paraffin wenig löst, eine missliche Sache. Deshalb in dieser Richtung angestellte Versuche erwiesen folgende Methode als zweckentsprechend. Ca. 6 Grm. der fraglichen Kerzensubstanz werden mit 200—300 C.-C. einer Kalilauge von 1,15 Dichte durch eine halbe Stunde

gekocht und sodann Chlorcalcium bis zur vollständigen Fällung zugesetzt; kann man einen höheren Paraffingehalt vermuthen, so setzt man vor der Fällung mit Chlorcalcium etwas kohlens. Natrium zu, um den Niederschlag durch den mitgefällten kohlensauren Kalk pulveriger zu machen. Die Kalkseife, die das Paraffin vollständig mitnimmt, wird am Filter mit heissem Wasser ausgewaschen, was ohne jeden Verlust an Paraffin geschieht und sodann bei 100° C. getrocknet. Die Masse lässt sich jetzt gleich Kreide sehr fein pulvern und ein aliquoter Theil dieses Pulvers (weil seine Gesammtmenge gewöhnlich zu gross ist) wird in dem Apparate von Zulkowsky mit Petroleumäther (Keroselene) vollständig extrahirt, und der Verdunstungsrückstand des Auszuges nach dem Trocknen bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz gewogen; er repräsentirt das Paraffin. Versuche, die mit mehreren synthetischen Mischungen von Stearinsäure und Paraffin angestellt wurden, ergaben im Durchschnitt eine Differenz von 0,3 p. c. des gefundenen Paraffins gegen die Menge des zugesetzten. (Pol. J. **208**. 305.)

Quinquaud, Ueber die *Bestimmung des Hämoglobins im Blut.* (C. r. **76**. 1489.)

Rich. Jacobsen, *Verzinnung von Geweben.* Um leinene und baumwollene Gewebe mit einem dichten, silberglänzenden und biegsamen Ueberzug von Zinn zu versehen, verfährt man folgendermaassen: Man rührt käuflichen Zinkstaub mit einer Auflösung von Eieralbumin zu einem dünnflüssigen Brei an und trägt letzteren mittelst Pinsel oder Walze auf die Leinwand etc. auf. Nach dem Trocknen fixirt man den Ueberzug, indem man das Albumin durch heisse Wasserdämpfe coagulirt und bringt das Gewebe dann in eine Auflösung von Zinnchlorid. Das Zinn schlägt sich in höchst fein vertheiltem Zustande auf dem Zink nieder. Man wäscht hierauf das Gewebe mit Wasser ab und bringt es nach dem Trocknen in die Satinirmaschine; durch das Satiniren tritt das Zinn als glänzender Ueberzug auf dem Zeuge hervor. Es lassen sich so durch Bedrucken oder Schabloniren von Zeugen sehr hübsche Effecte erzielen, welche die Verwerthung dieses Verfahrens für decorative Zwecke nahe legen, auch wäre solche verzinnte Leinwand etc. als elegantes, widerstandfähiges und wasserdichtes Verpackungsmaterial dem Stanniol in vielen Fällen vorzuziehen. (D. Ind.-Z. 1873. 209.)

Ueber Bromtoluolabkömmlinge, als Beweismittel für die Natur der Bromtoluole,

von

H. Hübner u. P. Hässelbarth.

Zur Abrundung der vielen zerstreut veröffentlichten Untersuchungen über die Stellung des Bromatoms zum Methyl in den Bromtoluolen waren noch folgende Versuche auszuführen, über welche die Vff. hier kurz berichten und daran eine Bemerkung schliessen über die Art, in welcher der eine von ihnen den Beweis für die Stellung des Bromatoms im krystallisirten Bromtoluol mit Hülfe dieser Versuche zu vollenden gedenkt. Zunächst kam es darauf an, noch einmal die Anzahl der aus ganz reinem krystallisirten Bromtoluol entstehenden Bromsulphotoluolsäuren festzustellen. Es wurde daher reines, noch dreimal aus Alkohol umkrystallisirtes Bromtoluol in die Bariumsalze der Bromtoluolsulphosäuren übergeführt. Die fünf ersten Krystallisationen der Bariumsalze bestanden aus reinem β-*parabromtoluolsulphosauren* Barium,

$$(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)Ba + H_2O,$$

dann schied sich aus der sehr eingeengten Flüssigkeit das *α-Salz*

$$(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + 7\,H_2O$$

(früher γ-Salz genannt) ab, zuletzt neben diesem Salze wieder etwas β-Salz. Es war also nur α- u. β-Salz entstanden.

Vom β-Salze wurden noch folgende andere Salze abgeleitet:

1. β-parabromtoluolsulphosaures Natrium, $C_6H_3.CH_3.Br.SO_2ONa + H_2O$. Es bildet farblose vierseitige Säulen.

2. β-Bleisalz, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 3\,H_2O$. Bildet weisse Nadeln.

3. β-Parabromtoluolchlorid, $C_6H_3.CH_3.Br.SO_2Cl$. Bildet, aus Chloroform krystallisirt, stark riechende Tafeln, die bei 35° schmelzen.

β-*Parabromnitrotoluolsulphosäure*. — Wird die β-Säure in rauchender Salpetersäure gelöst, so erhält man eine zugehörige Nitrosäure, die aus Aether in kleinen Blättchen krystallisirt und einen sehr bitteren Geschmack hat.

1. β-Bariumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + 2\,H_2O$. Das Salz bildet kleine lösliche, gelbliche Nadeln.

2. β-Bleisalz. $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 3H_2O$. Die Verbindung ist äusserst löslich und bildet lange Nadeln.

3. β-Kupfersalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Cu + 6H_2O$. Das Salz bildet mikroskopische, vierseitige, hellgrüne Säulen.

4. β-Silbersalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Ag$. Mikroskopische Nadeln.

5. β-Strontiumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Sr + 7H_2O$. Das Salz bildet sehr lösliche gelbliche Nadeln.

6. Das Natriumsalz der Nitrosäure ist zu löslich, um es gut krystallisirt erhalten zu können.

α-Parabromnitrotoluolsulphosäure. — Diese Säure wurde wie die entsprechende β-Säure dargestellt, sie bildet kleine, schwach gelb gefärbte zerfliessliche Nadeln. Die Salze dieser Säure treten in zwei Gestalten auf, die sich aber wohl nur durch ihren Krystallwassergehalt unterscheiden.

1. α-Bariumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + H_2O$. Das Salz bildet feine Nadeln oder derbe, dem Salmiak ähnliche Krystalle.

2. α-Bleisalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$ (die Oktaëder). Das Salz krystallisirt in glänzenden farblosen Oktaëdern oder in dünnen Nadeln.

3. α-Strontiumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Sr + 5H_2O$. Diese Verbindung bildet fächerartig gruppirte Nadeln.

Oxydation des α-Bromsulphotoluols aus krystallisirtem Bromtoluol. — G. Weiss hat die β-Parabromtoluolsulphosäure oxydirt und die entstandene Sulphobenzoësäure untersucht; hier sollen die Salze der entsprechenden α-Parabromtoluolsulphobenzoësäure beschrieben werden.

1. Das saure Kaliumsalz, $C_6H_3.Br.(SO_2OK)COOH + H_2O$. Bildet lange farblose Nadeln.

2. Das neutrale Bariumsalz, $C_6H_3.Br.SO_2O.Ba.COO + \frac{1}{2}H_2O$. Bildet dünne, glänzende, farblose Blätter.

3. Das neutrale Bleisalz, $C_6H_3.Br.SO_2O.Pb.COO + 2H_2O$. Bildet kleine farblose, glänzende, zu Gruppen vereinigte Nadeln.

4. Das Calciumsalz bildet sehr lösliche Nadeln.

Durch die hiermit abgeschlossenen Untersuchungen über die vom krystallisirten Bromtoluol abgeleiteten Sulphosäuren ist es vielleicht wahrscheinlich gemacht, dass das krystallisirte Bromtoluol die Para-Stellung (1,4) hat. Um diesen Theil der Untersuchung, diesen Nachweis der Para-Stellung endgültig festzustellen, bleibt noch übrig zu zeigen, dass wir aus einem der Bromnitrotoluole, die sich vom krystallisirten Bromtoluol ableiten, durch Vertretung der Nitrogruppe durch die $SO_2.OH$-Gruppe, etwa nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_3.CH_3.Br.N_2 \\ | \\ C_6H_3.CH_3.Br.NH \end{matrix} + SO_2.OH.H = \begin{matrix} C_6H_3.CH_3.Br.SO_2OH + \\ C_6H_3.CH_3.Br.NH_2. \end{matrix}$$

dieselbe Sulphosäure erhalten können, die wir (vielleicht neben anderen Sulphosäuren) aus demselben zuerst benutzten Bromnitrotoluol durch Einführung der SO_2OH-Gruppe neben die Nitro-Gruppe (oder die in Amido-Gruppe umgewandelte Nitro-Gruppe), und darauf folgende Entfernung der Nitro-Gruppe bilden können.

Kann man auf zwei derartigen Wegen aus einem Methylbenzol mit einem durch irgend eine Gruppe oder einen Grundstoff vertretenen Benzolwasserstoffatome zu demselben Methylbenzol mit zwei vertretenen Wasserstoffatomen gelangen, so muss das ursprüngliche Methylbenzol, in dem ein durch eine Gruppe oder einen Grundstoff vertretenes Wasserstoffatom ist, der Parareihe angehören, da nur bei der Parastellung zwei ganz gleichartig gestellte Wasserstoffatome vorkommen.

Die Ausführbarkeit dieses weitläufigen, aber doch gewiss wichtigen Versuches wird im Göttinger Laboratorium geprüft. (Ber. Chem. Ges. 6. 410.)

Ueber die Affinität des Sauerstoffes zum Chlor, Brom u. Jod,

von

Jul. Thomsen.

Von den Sauerstoffverbindungen des Chlor, Brom und Jod hat Vf. folgende bezüglich ihrer Bildungswärme untersucht, nämlich Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, unterchlorige Säure und Ueberjodsäure. Von diesen Körpern sind schon früher die Chlorsäure, die unterchlorige Säure und die Jodsäure untersucht worden. Die Resultate stimmen besonders für erstere durchaus nicht mit denen des Vf's. überein.

1. Die Chlorsäure. Die Bildungswärme dieser Säure hat Vf. sowohl auf trocknem als auf nassem Wege bestimmt; erstere Bestimmung wurde durch Zersetzung

des chlorsauren Kalis in der Hitze, letztere durch Reduction der Chlorsäurelösung mittels schwefliger Säure durchgeführt. Erstere Untersuchung wurde schon vor mehr als 20 Jahren durchgeführt; da das Resultat aber ausserordentlich stark von dem von FAVRE und SILBERMANN erreichten abwich, hat Vf. es durch eine Untersuchung auf nassem Wege controlirt. Das neue Resultat stimmt ganz mit seinem älteren überein.

Das Resultat der Versuche über die Zersetzung auf trocknem Wege ist folgendes: Bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis in Sauerstoff und Chlorkalium auf trocknem Wege findet pro Molekül des Salzes eine Wärmeentwickelung von 9713^c Statt; d. h.

$$-(ClK,O_3) = 9713^c .$$

Aus dieser Grösse berechnet sich nun die Bildungswärme der Chlorsäure in wässriger Lösung durch folgende Formeln:

$$(K_2,Cl_2,O_6) + 2(KClO_3,Aq) = (K_2,O,Aq) + (Cl_2,O_5,Aq) + (2\overline{K}Aq,Cl_2O_5Aq)$$
$$(K_2,Cl_2) + 2(KCl,Aq) = (K_2,O,Aq) + 2(Cl,H,Aq) + 2(\overline{K}Aq,ClHAq)-(H_2,O).$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen fällt das gemeinschaftliche Glied (K_2,O,Aq) hinweg, und da alle übrigen Grössen mit Ausnahme von (Cl_2,O_5,Aq) bestimmt sind, wird dieses Glied gefunden. Bekanntlich ist die Differenz

$$(K_2,Cl_2,O_6)-(K_2,Cl_2)=2(ClK,O_3)=-19426^c ;$$

d. h. die Wärmeabsorption bei der Bildung von 2 Mol. chlorsauren Kalis aus Chlorkalium und Sauerstoff. Die für die Berechnung zu benutzenden Werthe sind nach des Vf's. Untersuchungen folgende.

$$\begin{aligned}
(KClO_3,Aq) &= -10044^c\\
(KCl.Aq) &= -\ 4440\\
(ClK,O_3) &= -\ 9713\\
(2\overline{K}Aq,Cl_2O_5Aq) &= 27520\\
2(\overline{K}Aq,ClHAq) &= 27500\\
(Cl,H,Aq) &= 39315\\
(H_2,O) &= 68357
\end{aligned}$$

und es resultirt dann

$$(Cl_2,O_5,Aq) = -20381;$$

d. h. die Bildung der wässrigen Lösung von Chlorsäure aus Chlor, Sauerstoff und Wasser würde mit einer Wärmeabsorption von 20381^c verbunden sein.

Da ferner

$$2(Cl,O_3,H,Aq) = (Cl_2,O_5,Aq) + (H_2,O)$$

erhalten wir für die Bildung des Hydrates

$$(Cl,O_3,H,Aq) = 23988^c ;$$

d. h. die Bildung des Chlorsäurehydrates in wässriger Lösung aus Chlor, Sauerstoff, Wasserstoff u. Wasser würde von einer Wärmeentwickelung von 23988^c begleitet sein.

Bei der Reduction der Chlorsäurelösung mittels schwefliger Säure auf nassem Wege bildet sich Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure. Für jedes Molekül Chlorsäurehydrat beträgt die Wärmeentwickelung

$$(R = ClO_3HAq,3\,SO_2Aq) = 206324^c ,$$

und diese ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(R = 3SO_2Aq,O) + (Cl,H,Aq) - (Cl,O_3,H,Aq).$$

Da nun nach des Vf's. vor Kurzem publicirten Untersuchungen über die Oxydations- und Reductionsmittel

$$(SO_2Aq,O) = 63634^c ,$$

so resultirt für die gesuchte Reaction

$$(Cl,O_3,H,Aq) = 23893^c .$$

Dieses Resultat stimmt ganz mit dem durch die Zersetzung auf trocknem Wege

gefundenen überein. Es war diese doppelte Untersuchung nothwendig, um jeden Zweifel über die Genauigkeit der Resultate zu entfernen. Vergleichen wir nun dieses Resultat mit dem von FAVRE gefundenen, dann ist

$$(Cl_2,O_5,Aq) = \begin{cases} -130470^c \text{ FAVRE} \\ -\ 20477 \text{ THOMSEN.} \end{cases}$$

Die von FAVRE bestimmte Zahl ist demnach mehr als sechs Mal so gross als die des Vf's. Die Bestimmung FAVRE's ist mit dem Quecksilbercalorimeter gemacht, indem Chlor durch concentrirte, mit Chlorkalium gesättigte Kalilösung absorbirt wurde. Dass hier ein Irrthum vorliegt entweder in der Messung der Wärme oder in den Principien für die Berechnung, ist zweifellos, da Vf. die Bestimmung sowohl auf trocknem als auf nassem Wege und zwar mit übereinstimmenden Resultaten durchgeführt hat.

Benutzen wir das Mittel der beiden oben besprochenen Bestimmungen des Vf's., dann erhalten wir folgende Grössen für die Cyanursäure:

$$\left.\begin{aligned} (Cl,O_3,H,Aq) &= \quad 23940^c \\ (ClHAq,O_3) &= -15375 \\ (Cl_2,O_5,Aq) &= -20477 \\ (2KAq,Cl_2O_5Aq) &= \quad 27520 \\ (KClO_3,Aq) &= -10044 \\ (ClK,O_3) &= -\ 9761 \\ (ClKAq,O_3) &= -15365 \end{aligned}\right\} \text{THOMSEN.}$$

2. Die Bromsäure. Zur Bestimmung der Affinität des Broms zum Sauerstoff wurde die wässrige Lösung der Bromsäure mit einer Lösung von Zinnchlorür reducirt, welche 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure enthielt. Die Wärmeentwickelung betrug

$$R = (BrO_3HAq, 3SnCl_2H_2Cl_2Aq) = 213792^c,$$

und entspricht der folgenden Reaction

$$R = 3(SnCl_2Aq,O,H_2Cl_2Aq) + (Br,H,Aq) - (Br,O_3,H,Aq).$$

Da nun nach des Vf's. publicirten Untersuchungen über die Oxydations- und Reductionsmittel

$$(SnCl_2Aq,O,H_2Cl_2Aq) = 63602^c$$
$$(Br,H,Aq) = 28376$$

resultirt der fragliche Werth

$$(Br,O_3,H,Aq) = 5384^c.$$

Aus dieser Grösse berechnet sich, ganz wie oben gezeigt, die Affinität des Brom zum Sauerstoff in den folgenden Processen

$$\left.\begin{aligned} (Br,O_3,H,Aq) &= \quad 5384^c \\ (BrHAq,O_3) &= -22992 \\ (Br_2,O_5,Aq) &= -57589 \end{aligned}\right\} \text{THOMSEN.}$$

Es ist demnach die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Bromsäure durchgehend bedeutend geringer als diejenige, welche sich bei der Chlorsäure zeigt. Dieses Resultat wird wohl etwas Unerwartetes sein; denn man ist gewöhnlich dazu geneigt, dem Brom grössere Affinität zum Sauerstoffe als dem Chlor beizulegen. Die Untersuchung zeigt aber, dass dieses nicht der Fall ist; die Affinität ist für das Brom bedeutend schwächer, was auch gut mit der äusserst leichten Zersetzbarkeit der Bromsäure, die kaum das Concentriren im Wasserbade verträgt, in Uebereinstimmung ist.

3. Die Jodsäure. Vf. hat diese Säure in derselben Weise wie die Bromsäure untersucht, d. h. mit Zinnchlorür in wässriger Lösung reducirt. Die Wärmeentwickelung war

$$(JO_3HAq,3SnCl_2H_2Cl_2Aq) = 160440^c.$$

Er hat gleichzeitig die Lösungswärme des Jodsäurehydrats und seine Neutralisationsphänomene untersucht. Für den ersteren Werth wurde gefunden

$$(JO_3HAq) = -2166^c,$$

indem die Wassermenge 200 Moleküle für jedes Säuremolekül betrug.

Die Neutralisationsphänome der Jodsäure bieten nichts Eigenthümliches dar; Vf. hat ganz in Uebereinstimmung mit seinen Untersuchungen über die übrigen Säuren die Wärme der Neutralisation sowohl bei der Bildung des normalen Kalisalzes, als diejenige, welche einem Ueberschuss der Säure oder der Basis entspricht, bestimmt, und es wurde gefunden

$$(\overline{K}Aq,JO_3HAq) = 13808^c$$
$$(\overline{K}Aq,JO_3KAq) = 608$$
$$(JO_3HAq,JO_3KAq) = 192.$$

Die Neutralisationswärme der Jodsäure ist demnach mit derjenigen der Mehrzahl von Säuren (etwa 13750^c) übereinstimmend, und das Molekül der Jodsäure ist als einbasisch zu betrachten.

In der oben angegebenen Art lassen sich nun die Affinitätsverhältnisse in der Jodsäure aus den mitgetheilten Zahlen berechnen, indem

$$(J,H,Aq) = 13171^c.$$

Es wird dann

$$\left.\begin{array}{rl} (J,O_3,H) = & 45703^c \\ (J,O_3,H,Aq) = & 43537 \\ (JHAq,O_3) = & 30366 \\ (J_2\ O_5,Aq) = & 18717 \\ (JO_3H,Aq) = & -\ 2166 \\ (JO_3HAq,\overline{K}Aq) = & 13808 \end{array}\right\} \text{Thomsen.}$$

Die Jodsäure ist schon früher von Ditte untersucht worden, indem er Jodsäure durch amorphen Phosphor im Quecksilbercalorimeter zersetzte. Diese Bestimmung ist aber durchaus unsicher: erstens, weil sie sich auf die höchst unsichere, von Favre mit dem Quecksilbercalorimeter bestimmte Oxydationswärme des amorphen Phosphor stützt, und zweitens, weil der Versuch selbst mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt worden ist. Es ist gefunden

$$(J_2,O_5,Aq) = \begin{cases} 26018^c & \text{Ditte} \\ 18717 & \text{Thomsen.} \end{cases}$$

Die Oxydationswärme des Jods ist demnach von Ditte um etwa 40 pCt. zu hoch geschätzt worden.

Die Affinität des Jods zum Sauerstoff ist bedeutend grösser als diejenigen des Chlor und des Brom; Vf. wird unten die Sache näher besprechen.

4. Die Ueberjodsäure. Ueber diese Säure hat Vf. ganz dieselben Untersuchungen angestellt wie über die Jodsäure. Es wurde die Säure mit Zinnchlorür reducirt, um die Affinität des Jod zum Sauerstoffe in dieser Verbindung zu bestimmen. Das Resultat war $(JO_4HAq,4SnCl_2.H_2Cl_2Aq) = 227480^c$

und in bekannter Weise berechnet sich daraus mit Hülfe der mitgetheilten Zahlen

$$(J,O_4,H,Aq) = 40100^c$$

Für die latente Lösungswärme des Hydrates der Ueberjodsäure wurde gefunden

$$(JO_6H_5,Aq) = -1379^c.$$

Des Vf's. Untersuchung über die Neutralisation der Ueberjodsäure ist schon (Ber. Chem. Ges. **6.** 2) publicirt; man wird sich erinnern, dass das Molekül JO_6H_5 sich dadurch als zweibasisch und fünfatomig herausstellte*.

*Es ist ein Irrthum, wenn Lothar Meyer (Ber. Chem. Ges. **6.** 101) der Meinung ist, Vf. habe das Jod als einwerthig in die Schablone eingeführt; es ist als dreiwerthig und das Radical „JO“ als einwerthig angenommen.

Es berechnen sich nun folgende Werthe für die Ueberjodsäure.

$(J,O_4,H,2H_2O) =$	41480^c	Thomsen.
$(J,O_4H,Aq) =$	40100	
$(JHAq, O_4) =$	26930	
$(J_2, O_7,Aq) =$	11843	
$(JO_6H_5,Aq) =$	— 1380	
$(KAq,H_5 O_6 J Aq) =$	5150	
$(2KAq,H_5O_6 J Aq) =$	26590	

Die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Ueberjodsäure ist demnach durchgehend etwas geringer als diejenige der Jodsäure, aber die Affinität ist doch wie in der Jodsäure stets positiv.

5. Die unterchlorige Säure. Des Vf's. Untersuchungen über diese Säure sind schon im Abschnitt über die Oxydations- und Reductionsmittel beschrieben: Vf. giebt hier nur die Zahlenwerthe

$(Cl,O,H,Aq) =$	28322^c	Thomsen.
$(Cl,HAq(O) =$	— 10993	
$(Cl_2,O,Aq) =$	— 11713	
$(KAq,ClOHAq) =$	9685	

Für die Reaction (Cl_2,O,Aq) hat Favre l. c. den Werth — 15000^c gefunden; da er aber diese Werthe durch Zersetzung der unterchlorigen Säure mit Chlorwasserstoffsäure erhalten hat, und da diese Reaction nach des Vf's. Untersuchungen mit der Concentration sich ändert, kann der von Favre gefundene Werth nicht genau sein.

6. Chlor, Brom und Jod zeigen demnach in ihren Sauerstoffverbindungen ganz andere Verhältnisse als in den Wasserstoffsäuren. In den Wasserstoffsäuren ist die Affinität so, dass das Brom bezüglich der Grösse der Affinität zwischen dem Chlor und dem Jod zu stehen kommt, und zwar ist die Affinität des Chlor zum Wasserstoff die grösste; für das Jod ist sie in der gasförmigen Säure gar negativ. Nach des Vfs. publicirten Untersuchungen ist, je nachdem „R" Chlor, Brom oder Jod bezeichnet

	Cl	Br	J
(R,H)	22001^c	8440^c	— 6036^c
(R,H,Aq)	39315	28376	13171

Es liegt demnach die Affinität des Broms annähernd in der Mitte zwischen derjenigen des Chlor und des Jods. Dieses Verhalten war schon früher in seinen Hauptzügen durch die Untersuchungen von Favre und Sibbermann bekannt und stimmt ganz mit den bekannten Phänomenen, dass Chlor Brom und Brom Jod aus seinen Wasserstoff- oder Metallverbindungen auszuscheiden vermag. In den Sauerstoffverbindungen ist es aber ganz anders.

Schon lange war es bekannt, obgleich die entsprechenden Werthe nicht quantitativ bestimmt waren, dass das Jod eine grössere Affinität für Sauerstoff als das Chlor besitzt: denn Jod scheidet mit Leichtigkeit und unter bedeutender Wärmeentwicklung Chlor aus dem chlorsauren Kali, indem sich jodsaures Salz bildet. Es wäre demnach zu erwarten, dass auch Brom eine stärkere Affinität zum Sauerstoffe als Chor besässe. Des Vf's. Untersuchungen haben aber ein ganz anderes, fast unerwartetes Resultat gegeben.

Bezüglich der Affinität zum Sauerstoff steht das Chlor zwischen dem Brom und dem Jod, und hält etwa die Mitte zwischen den beiden; denn es ist

	Cl	Br.	J
(R,O_3,H,Aq)	23940^c	5384^c	43537^c
(R_2,O_5Aq)	— 20477	— 57589	+ 18717.

Das Jod hat die grösste, das Brom die kleinste Affinität für Sauerstoff, und da

$$\frac{1}{2}(43537 + 5384) = 24460^c$$
$$\frac{1}{2}(18717 - 57589) = -19936$$

so liegt die Affinität des Chlors etwa in der Mitte zwischen derjenigen des Brom und des Jod.

Vf. hat schon oben besprochen, dass diese Stellung der Bromsäure als derjenigen der drei Säuren, deren Bestandtheile am schwächsten gebunden sind, gut mit der äusserst leichten Zersetzbarkeit dieser Säure stimmt. Es möchte aber das Resultat der theoretischen Untersuchung, mit dem ganzen chemischen Verhalten der Säuren dieser drei Körper zusammengehalten, zugleich zu dem nicht unwichtigen Schlusse führen, dass Chlor und Brom, obgleich mit dem Jod sehr verwandt, doch als eine besondere Gruppe von Körpern zu betrachten sind, die sich in vieler Beziehung von dem Jod trennt. (Siehe auch des Vf's. Abhandlung, Pogg. Ann. 1873. Nr. 3.) (Ber. Chem. Ges. 6. 429; vom Vf. mitgetheilt).

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Nitroglycerinfabrik von George M. Mowbray bei North Adams in Massachusetts, von AD. OTT. Das Fabrikat von Mowbray zeichnet sich vor anderen unter gleichem Namen dadurch aus, dass es so gut wie völlig gefahrlos ist. In seinen physikalischen Eigenschaften unterscheidet es sich von dem Nobel'schen Präparate dadurch, dass sich sein Volumen während des Gefrierens um $\frac{1}{12}$ verringert, während das letztere sich ausdehnt, ferner erstarrt es bereits bei 7,2° C., das Nobel'sche aber bei 12,8° C.; es ist farblos wie Wasser, nie orangefarben, erzeugt durch Detonation keine Kopfschmerzen („glycerin headache"), und ist, wenn gefroren, nicht explodirbar. Diese ausgezeichneten Eigenschaften verdankt das Präparat der auf seine Darstellung verwandten Sorgfalt, worüber Vf. folgende Beschreibung giebt. Zur Darstellung der Nitrirsäure dient ein gut ventilirtes Gebäude, wo 5 Retorten von je 22 Cubikfuss Inhalt stehen, wovon jede mit 300 Pfd. Natriumnitrat und 375 engl. Schwefelsäure beschickt wird. Thönerne Röhren leiten die Dämpfe von jeder Retorte in eine Reihe von 4 Steinzeugvorlagen, welche 3 Fuss über dem Boden auf einem Gerüste aufgestellt sind. In die beiden ersten giesst man je 150 Pfd. Schwefels., in die dritte 100 Pfd., die vierte bleibt leer. Die Salpetersäuredämpfe condensiren sich in den Vorlagen, wodurch man sofort das zur Nitrirung erforderliche Säuregemisch erhält. Nach Beendigung der Destillation, welche 24 Stunden in Anspruch nimmt, wird das aus ca. 600 Pfund bestehende Säuregemisch in Ballons abgezogen, und dieses wird in einen Trog von Seifenstein entleert, der 18 Ballons fasst. Zur Entfernung der Untersalpetersäure, sowie zur Erzielung einer gleichmässigen Mischung lässt MOWBRAY durch eine eiserne Röhre für ungefähr 5 Minuten einen Luftstrom in den Trog streichen, wodurch der Zweck vollkommen erreicht wird. Diese Operation ist von grosser Wichtigkeit, indem die Anwesenheit von Untersalpetersäure, sowie von salpetriger Säure höchst wahrscheinlich freiwillige Zersetzung, resp. Explosion verursacht.

Der Raum, in dem die Nitrirung vorgenommen wird, ist ungefähr 150 Fuss lang. Hier befinden sich in neun hölzernen Trögen 116 Steinzeugkrüge. In jeden derselben werden 17 Pfd. der Säure gegossen und die Tröge selbst werden mit eiskaltem Wasser oder mit einem Gemische von Eis und Salz bis zu 4 Zoll von dem Rande der Säuregefässe gefüllt. Auf Bretern, oberhalb der Tröge, befinden sich Glasgefässe, je eines zu einem Steinzeugtopfe. Man giebt in jedes 2 Pfund reines Glycerin, nicht Rohglycerin, und führt es mittels eines Hebers mit einem Gummischlauche Tropfen für Tropfen in das zugehörige Säuregemisch ein. Unterhalb der Breter, auf denen die Glycerintöpfe stehen, geht eine eiserne Röhre von $2\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser entlang, durch welche kalte und getrocknete Luft strömt, die, während Säure und Glycerin sich mischen, durch 16 Zoll lange und $\frac{1}{4}$ Zoll weite Glasröhren in das Gemisch eingeführt wird. Prof. GEORG F. BARKER in New-Haven, Connecticut, bemerkt über dieses System: „Die Wirkung dieses Luftstromes ist in Bezug auf den Process sowohl als auf das resultirende Product von grosser Wichtigkeit. Bezüglich der mechanischen Wirkung werden die Stoffe durch denselben gründlich miteinander vermischt, ferner werden die salpetrigen Dämpfe, welche sonst im Producte verbleiben würden, durch ihn theilweise entfernt, und es wird die Mischung durch Absorption der durch die chemische Zersetzung frei gewordenen Wärme abgekühlt. Die chemischen Wirkungen betreffend, so wird durch den Sauerstoff der Luft die salpetrige Säure, die entweder in der Nitrirsäure enthalten sein oder durch die chemische Reaction erzeugt werden kann, in Salpetersäure übergeführt. Hierdurch wird nicht allein Material erspart, sondern es wird auch die Ausbeute vermehrt und ein „chemisch reines" Product erzeugt, was durch die Thatsache bewiesen ist, dass auf diese Weise dargestelltes Nitroglycerin

vollkommen farblos ist, stets bei ein und demselben Grade krystallisirt und bei der Explosion keine der Gesundheit der Arbeiter schädlichen Gase bildet. Ueberdies leiten jene höheren Oxyde des Stickstoffes nach Vf's. Ansicht Zersetzung ein und machen das Product zur freiwilligen Detonation geneigt, wie solches wenigstens für eine analoge Substanz, die Schiesswolle, bewiesen worden ist. Vf. betrachtet somit die Einführung kalter, trockner und comprimirter Luft in das Gemisch, wie sie MOWBRAY zur Entfernung der betreffenden Gase anwendet, als eine wesentlich neue Erfindung."

Die Zeit, welche das Glycerin zum Abfliessen bedarf, ist $1^1/_2$ Stunde und ist während derselben die grösste Vorsicht und Aufmerksamkeit erforderlich. Die drei den Mischprocess beaufsichtigenden Arbeiter schreiten, mit dem Thermometer in der Hand, unaufhörlich auf und ab, und wie sie finden, dass in einem der Töpfe die Temperatur steigt, oder dass rothe Dämpfe ausgestossen werden, so rühren sie die Mischung mit der vorhin erwähnten Glasröhre. Zuweilen findet dies Statt, wenn das Glycerin ein bischen zu stark fliesst, in welchem Falle man den Zufluss vermindert, und wenn zufällig die Dampfmaschine aufhören sollte zu arbeiten, so lässt man kein Glycerin mehr zuströmen, rührt aber stetig um. Ist die Umwandlung zu Nitroglycerin zu Ende und entweichen keine rothen Dämpfe mehr, so werden die Krüge in eine Wasser von 21°C. (70°F.) enthaltende Kufe entleert. Das Quantum beträgt jedesmal 450 Pfd. In dieser Kufe sinkt das Oel zu Boden und wird von ungefähr 6 Fuss Wasser bedeckt. Hier bleibt es für 15 Min., um nachher von Unreinigkeiten befreit zu werden. Da das Reservoir durch den Boden in ein unteres Gemach geht und der Boden geneigt ist, so kann das Oel leicht abgezogen werden, jedoch lässt man das Wasser zuerst abfliessen, worauf das Oel in einen schwingenden Bottich, der einem altmodischen Butterfasse ähnlich sieht, allein viel grösser ist, abgezogen wird. In diesem wird es fünf Mal gewaschen, drei Mal mit blossem Wasser und zwei Mal mit einer Sodalösung, gleichzeitig lässt man einen Strom Luft durchstreichen. Das Wasser von dieser Waschvorrichtung lässt man in einen Bottich und von diesem durch zwei in der Erde vergrabene Fässer laufen, von wo es seinen Weg ins Freie findet. Sollte etwas Oel mit dem Waschwasser weggeschwemmt worden sein, so findet man dasselbe in einem oder dem anderen der Fässer wieder.

Hierauf wird das Nitroglycerin in kupfernen Gefässen nach einem 300 Fuss entfernten Magazine geschafft, in welchem es in Steinzeuggefässe, die je 60 Pfd. halten, sogen. „crocks" entleert wird. Diese werden in ein hölzernes Reservoir von $2^1/_2$ Fuss Tiefe gestellt, das ungefähr 20 Töpfe hält, sie stehen in Wasser von 21° C. (70°F.), das bis zu einer Höhe von 6 Zoll von dem Rande der Töpfe reicht. Darin verbleiben sie 72 Stunden, während welcher Zeit Unreinigkeiten, die sich etwa in dem Oele vorfinden mögen, als Schaum auf die Oberfläche steigen, der mit einem Löffel abgeschöpft werden kann. Das Glycerinnitrat ist dann chemisch rein, durchsichtig wie Wasser und stark lichtbrechend. In diesem Zustande ist es zum Verpacken fertig. Die Weissblechkannen, welche zu diesem Ende dienen, sind inwendig mit Paraffin überzogen und für 50 Pfd. bestimmt. Man stellt sie zum Füllen in einen flachen hölzernen Bottich, giesst das Oel von den Steinzeuggefässen zuerst in kupferne Kannen und von diesen durch einen Gummitrichter in die Weissblechkannen. Um etwa verschüttetes Oel unschädlich zu machen, trägt man die Vorsicht, den Boden des Bottichs vorher mit einer dicken Lage von gebranntem Gyps zu bedecken, welcher die Flüssigkeit schnell verschluckt. Wenn gefüllt, werden die Gefässe in einen hölzernen, mit Eiswasser oder Eis und Salz gefüllten Bottich gestellt, bis ihr Inhalt gefroren ist; dann werden je 30 oder 40 zusammen in kleinen, 300 Fuss von dem Fabrikgebäude entfernten Magazinen aufbewahrt.

Zum Transporte des Nitroglycerins werden die Weissblechgefässe in offene hölzerne Kisten verpackt, deren Boden mit 2 Zoll Schwamm bedeckt ist; um die Gefässe selbst sind zwei sich unten kreuzende Guttapercharöhren geschlungen, welche somit an das Holz anliegen. Zum Aufthauen des Nitroglycerins ist jede Kanne mit einer 10 Zoll langen und $1^1/_2$ Zoll weiten Röhre versehen, welche in der Mitte von oben nach unten geht. Man verwendet dazu Wasser von 21°C. (70°F.) bis 32°C. (90°F.). Zum Verschlusse dient ein mit einer Blase versehener Kork. Im Winter bedient man sich zum Transporte eines Schlittens, im Sommer eines Wagens, den man mit einer Lage Eis und einer Decke bedeckt. Auf diese Weise kann krystallisirtes Sprengöl nach MOWBRAY mit gleicher Sicherheit wie eben so viele Gefässe mit Butter versendet werden. (Pol. J. **208**. 184.)

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 3 Ngr.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 32. **Chemisches Central-Blatt.** 6. August 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^{1}/_{3}$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Ed. Jannettaz, Ueber die *Verbreitung der Wärme in den krystallisirten Körpern* (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 5.)

G. Bouchardat, Ueber das *Drehungsvermögen einiger neutraler Mannitderivate*. (C. r. **76**. 1550; Ber. Chem. Ges. **6**. 969.)

Is. Pierre u. **Ed. Puchot**, Vergleichung der *Brechungsexponenten* einiger *isomerer zusammengesetzter Aether*. (C. r. **76**. 1566; Ber. Chem. Ges. **6**. 969.)

R. Böttger, Ueber die Einwirkung der *Inductionselektricität auf atmosphärische Luft* und die hierbei auftretenden Producte. Leitet man den Funkenstrom eines elektromagnetischen Inductionsapparates zwischen zwei in einer Glaskugel diametral sich gegenüberstehenden Platinelektroden durch darin eingeschlossene vollkommen trockne atmosphärische Luft, so erfüllt sich innerhalb weniger Minuten die Glaskugel mit gelblichen Dämpfen, die schon durch den Geruch sich als *salpetrige Säure* zu erkennen geben. Leitet man dagegen den Funkenstrom auf gleiche Weise durch ganz feuchte atmosphärische Luft, indem man die Innenwände der Glaskugel zuvor mit destillirtem Wasser stark benetzt und überdies noch etwas Wasser auf den Boden des Gefässes gebracht hatte, so erfüllt sich die Glaskugel nicht mehr mit gelblich gefärbten Dämpfen, dagegen zeigt die eingeschlossene Luft nach wenigen Minuten den so charakteristischen Geruch von *Ozon* und das eingeschlossene Wasser eine nachweisbare Menge von *Untersalpetersäure*. Aus diesen Thatsachen erklärt sich, weshalb bei Prüfung der freien atmosphärischen Luft auf einen etwaigen Gehalt an Ozon die sog. ozonometrischen Papiere (mit jodkaliumhaltigem Kleister überzogene Papierstreifen) ein sehr trügerisches Reagens sind, indem bei eintretender Bläuung derselben das Auftreten der blauen Farbe ebensowohl von salpetriger Säure, wie von Ozon herrühren kann, je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft. (Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1871—1872. 12.)

P. A. Favre, Ueber das *Quecksilbercalorimeter*; Antwort an Berthelot. (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 87.)

2. Allgemeine Chemie.

Ch. Tomlinson, Ueber die *übersättigten Salzlösungen*. (Ch. N. **27**. 145.)

Berthelot, Ueber die *Verbindungswärmen*, bezogen auf den festen Aggregatzustand, ein neuer thermischer Ausdruck der Reaction. (C. r. **77**. 24.)

P. Champion u. **H. Pellet**, Ueber die *Zersetzung explosiver Körper*, aufgefasst als ein Uebersättigungsphänomen. (C. r. **77**. 53.)

Berthelot, Calorimetrische Untersuchungen über den *Zustand d. Körper in Lösungen*. Ausführlicher Bericht. Einleitung. 1. Abhandlung: *Calorimetrische Methoden*. 2. Abhandlung: Ueber die *Verbindung der Alkohole mit Basen* (gewöhnlicher Alkohol, Glycerin, Mannit, Gummi, Phenol, Aldehyde, Salicylsäure, Milchsäure, Weinsäure). 3. Abhandlung:

Ueber die *starken und schwachen Säuren* und über die *Salze derselben mit Kali, Natron und Ammoniak*. (Ann. Chim. Phys. [4] **29**, 94—186; 288—329; 433—514.)

L. Joulin, Ueber die *Wechselzersetzungen von Salzlösungen*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **19**. 338; C.-Bl. 1873. 273.)

A. Geuther, Zur Geschichte der *Hydrate einbasischer Säuren*. Vf. zeigt durch Citate aus seinem „Lehrbuch der Chemie, gegründet auf die Werthigkeit der Elemente. Jena 1870. C. Doebereiner", dass die von Grimaux (C.-Bl. 1873. **312**) entwickelten Ansichten über die Hydrate einbasischer Säuren nicht neu, sondern von ihm selbst in ähnlicher Weise bereits vor mehreren Jahren aufgestellt worden sind. (Ber. Chem. Ges. **6**. 403.)

A. Henninger macht hiergegen einige Bemerkungen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 605.)

Th. Petersen, Betrachtung über die *Chinonkörper*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 400.)

H. Sprengel, Ueber ein *Luftbad mit constanter Temperatur* zwischen 100 und 200°. Dasselbe besteht aus einem doppelwandigen Kasten von Bleiblech, in welchem man verdünnte Schwefelsäure von dem gewünschten Siedepunkte erhitzt. Damit sich diese durch Verdampfen nicht concentrire, ist der Apparat mit einem Rückflusskühler versehen. (Chem. N. **29**. 130; Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 450.)

3. Anorganische Chemie.

Ed. Schaer, Bemerkungen zur Mittheilung von H. Fudakowsky über das *Activwerden des Sauerstoffs* bei langsamen Oxydationen (vergl. C.-Bl. 1873. 195). Vf. weist auf ähnliche schon früher von Schönbein und ihm selbst gemachte Beobachtungen hin und geht auf die Theorie dieser Erscheinung ein. (Ber. Chem. Ges. **6**, 406.)

R. Böttger, *Bildung von Ozon* bei der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff. Zerlegt man schwach angesäuertes, zuvor durch längeres Kochen von atmosphärischer Luft befreites Wasser in einer circa 360 C.-C. (18 Cubikzoll) fassenden dickwandigen Glasflasche auf galvanischem Wege, so sieht man an der aus Platin bestehenden positiven Elektrode ozonhaltiges Sauerstoffgas, und an der negativen Elektrode reines Wasserstoffgas in dem bekannten Raumverhältnisse von 1 : 2 auftreten. Zerstört man jetzt durch vorsichtiges Hinzuschütten einiger C.-C. Aetzkalilauge, unter kräftigem Umschütteln der Glasflasche, das in dem Knallgasgemenge enthaltene Ozon, was leicht daran erkannt wird, dass ein mit jodcadmiumhaltigem Stärkekleister bestrichener Papierstreifen von dem Gasgemenge nicht mehr gebläut wird, füllt hierauf das Gasgemenge in eine zweite, gleich grosse, luftfreies destillirtes Wasser enthaltende Flasche und bringt dann durch Annäherung einer brennenden Kerze das Gas zur Explosion, so sieht man nunmehr den erwähnten Papierstreifen bei dessen Einführung in die Glasflasche sich in wenig Augenblicken auf's Tiefste bläuen, zum Beweise der Anwesenheit von Ozon. (Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1871 bis 1872. 14.)

R. Böttger, Ueber die *Aufbewahrung und Haltbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes*. Man nahm bisher an, dass das Wasserstoffsuperoxyd eine sehr leicht zersetzbare Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff sei, die sich, besonders im ungesäuerten Zustande, nicht aufbewahren lasse, ohne sich zu zersetzen. Vf. hat indess gefunden, dass ein absolut säurefreies und besonders für medicinische Zwecke sich eignendes Wasserstoffsuperoxyd, selbst in mit gewöhnlichen Korkpfropfen verschlossenen Gläsern, wochen- ja monatelang sich völlig unzersetzt aufbewahren lasse, ja dass man dasselbe anhaltend der Siedehitze aussetzen könne, ohne an Wirksamkeit im Mindesten zu verlieren, denn vermischt man ein so behandeltes Präparat im wiedererkalteten Zustande mit jodcadmiumhaltiger Stärkelösung unter Hinzufügung eines kleinen Krystallfragmentes von Eisenvitriol, so sieht man dasselbe augenblicklich, gerade so wie ein nicht zuvor erhitzt gewesenes Wasserstoffsuperoxyd, sich tief lasurblau färben, zum Beweis, dass es unzersetzt geblieben. Vf. erinnert hierbei, wie wünschenswerth es sei, dass dieses so ausserordentlich sauerstoffreiche Präparat, welches in völlig chemisch-reinem Zustande gegenwärtig aus der chemischen Fabrik auf Actien in Berl. (E. Schering) in jedwedem Quantum zu billigem Preise zu beziehen ist, in den Arzneischatz allgemein aufgenommen werde. (Jahresb. d. phys. V. z. Frkf. a. M. 1871—1872. 16.)

Joh. Stingl, Ueber den *Graphit*. (Ber. Chem. Ges. **6**, 391.)

R. Böttger, Ueber eine neue, auffallende *Entzündungsweise des Leuchtgases*. Vor Kurzem ist es dem Vf. gelungen, das Steinkohlenleuchtgas auf eine ganz ungewöhnliche Weise momentan zu entzünden. Lässt man etwa aus einer in eine feine Oeffnung ausmündenden Glasröhre, auf einige Gramme staubtrockenen, feingepulverten übermangansauren Kalis, welches man mit etwas conc. Schwefelsäure angefeuchtet, Leuchtgas strömen, so sieht man das Gas mit Blitzesschnelle sich entzünden. (Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1871—1872. 16.)

Joulin, Ueber die *Zersetzung der metallischen Carbonate* durch Wärme. (C. r. **76**. 1588; Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 345; Ber. Chem. Ges. **6**. 969.)

J. H. Gladstone u. **A. Tribe**, Ueber das *durch Zink aus Lösungen gefällte Kupfer*. Wenn man in eine Lösung von Kupfervitriol Zink bringt, so schlägt sich reines Kupfer

nieder, so lange die Lösung Kupfer enthält. Dann aber bildet sich Zinkoxyd durch die Einwirkung des in Wasser gelösten Sauerstoffs und auch metallisches Zink wird abgeschieden. Der schwarze Niederschlag erscheint unter dem Mikroskope als ein Gemisch von Kupferkrystallen mit Zinkkrystallen, welche letzteren verschwinden, wenn man den Niederschlag mit einer Lösung von Kupfervitriol auswäscht. (Chem. N. **27**. 130; Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 452).

F. Field, Ueber die Einwirkung von *Acetaten auf Bleisalze* und die *Löslichkeit des Chlorbleies*. Chem. N. **27**. 130; Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 575.)

P. Yvon, Ueber *krystallisirtes Quecksilberjodür*. Dieses erhält man, wenn man in einem Ballon Jod und Quecksilber in den durch die Formel des Quecksilberjodürs bestimmten Mengen mischt und im Sandbade erhitzt. Die Temperatur darf nicht 250° übersteigen. Sobald man den Ballon aus dem Sandbade entfernt, beobachtet man an dem oberen Theile desselben schön rothe Krystalle, welche durch Abkühlung gelb werden. Sie lassen sich bei vorsichtigem Erwärmen sublimiren, zersetzen sich aber bei raschem Erhitzen theilweise (C. r. **76**. 1041. 1607.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

C. Friedel u. **R. D. Silva**, Ueber ein neues *Isomeres der Valeriansäure*. Die Vff. kommen nochmals auf die durch Oxydation des Pinakolinalkohols entstehende Säure (C.-Bl. 1873. 212) zurück, welche sie *Pivalinsäure* nennen, um gleichzeitig an Pinakon und Valeriansäure (mit welcher sie isomer ist) zu erinnern. Buttlerow hatte die Ansicht ausgesprochen, dass die Säure mit der Trimethylessigsäure identisch sei, doch können die Vff. auf Grund einer Vergleichung beider Säuren hierüber noch keine Bestimmtheit gewinnen. (C. r. **77**. 48.)

Aug. Kekulé u. **A. Rinne**, Ueber die *Constitution der Allylverbindungen*. Die Vff. zeigen durch Versuche, dass der Allylalkohol nach der Formel $CH_2 = CH - CH_2.OH$ und das Allyljodid nach der Formel $CH_2 = CH - CH_2J$ constituirt ist; das Allylcyanid dagegen enthält die doppelte Bindung zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen und besitzt eine dem Crotonaldehyd und der Crotonsäure entsprechende Structur. Es ist das Nitril der Crotonsäure $CH_3 - CH = CH - CN$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 386.)

A. Rinne, Ueber eine *Verbindung von Allylcyanid mit Aethylalkohol*. Benutzt man bei der Darstellung des Allylcyanids Allylalkohol als Verdünnungsmittel, so erhält man, wie Vf. schon früher angegeben, eine Verbindung des Cyanids mit dem Alkohol, die nach den Analysen die Zusammensetzung $C_4H_5N,3\,C_3H_6O$, hat. Wendet man Aethylalkohol an, so verbindet sich dieser ebenfalls mit dem Cyanid zu C_4H_5N,C_2H_6O. Die Constitution dieser Verbindung kann vielleicht durch

$$\begin{array}{cccc} CH_3\!-\!CH\!-\!CH\!-\!CN & & & CH_3\!-\!CH - CH\!-\!CN \\ \quad\;\; | \qquad | & \text{oder} & & \quad\;\; | \qquad | \\ \quad OH \quad C_2H_5 & & & O.C_2H_5H \end{array}$$

ausgedrückt werden. Durch Kochen mit Kali wird nur Crotonsäure und Ammoniak, nicht Aethylamin erzeugt. Der Alkohol wird also als solcher abgespalten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 389.)

E. Bourgoin, *Umwandlung d. Bernsteinsäure in Maleïnsäure*. Dessaignes beobachtete bei gewissen Gährungserscheinungen die Umwandlung der Maleinsäure in Bernsteinsäure, welche wie bekannt auch durch nascirenden Wasserstoff, $C_8H_4O_8 + H_2 = C_8H_6O_8$, stattfindet. Vf. hat die umgekehrte Reaction beobachtet, indem er bernsteinsaures Silber erhitzte. Ein Theil des Salzes bildet sich sehr glatt in Silber- und Maleïnsäure nach der Gleichung $C_8H_4Ag_2O_8 = Ag_2 + C_8H_4O_8$. (C. r. **77**. 52; Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **20**. 70.)

C. Friedel u. **R. D. Silva**, Ueber die Erzeugung von *Glycerin aus Propylen*. (C. r. **76**. 1594; Ber. Chem. Ges. **6**. 969.)

Reihe der aromatischen Körper.

Th. Petersen, Zur *Constitution der Benzolkörper*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 368.)

H. Salkowski giebt zu diesem Aufsatze Bemerkungen. (Ber. Ch. Ges. **6**. 608.)

G. Schultz, Ueber *Diphenylbenzol*. Wenn man Benzol durch eine glühende Röhre leitet, so erhält man ausser Diphenyl noch einige höher siedende Körper, von denen Berthelot drei isolirt und als Chrysen, Benzerythren und Bitumen bezeichnet hat. Vf. bestätigt dies im Allgemeinen, doch findet er, dass der als Chrysen bezeichnete, bei 200° schmelzende Körper weder eine Pikrinsäureverbindung giebt, noch die Formel des Chrysens, $C_{18}H_{12}$, sondern vielmehr die Formel, $C_{18}H_{14}$, hat. Derselbe ist seiner Entstehungsweise nach am wahrscheinlichsten als Diphenylbenzol, $C_6H_4\cdot\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.$, zu betrachten. Seine Bildung würde

dann der Synthese des Diphenyls vollkommen analog sein u. wäre entweder so zu erklären, dass 1 Mol. Diphenyl sich mit 1 Mol. Benzol entsprechend folgender Formel unter Verlust von 2 At. Wasserstoff verbindet:

$$C_6H_5.C_6H_5 + C_6H_6 = C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5 + H_2,$$

oder dass 3 Mol. Benzol unter Austritt von 2 Mol. Wasserstoff zusammentreten: $3C_6H_6 = C_{18}H_{14} + 2H_2$. Diese Anschauungsweise über die Constitution des betreffenden Kohlenwasserstoffs findet eine Stütze in dem Verhalten desselben zu Oxydationsmitteln. Wie das Diphenyl liefert er bei der Oxydation kein Chinon, sondern es wird eine Phenylgruppe in der Art zerstört, dass ein Kohlenstoffatom als Carboxyl zurückbleibt. Unter denselben Umständen, unter denen Diphenyl in Benzoësäure übergeht, liefert der obige Körper daher erst eine Diphenylcarbonsäure, $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$, und aus dieser bei weiterer Oxydation, indem die zweite Phenylgruppe ebenfalls in Carboxyl übergeht, Terephtalsäure. Hieraus geht nicht hervor, dass der obige Kohlenwasserstoff als Diphenylbenzol zu betrachten ist, sondern es ist auch bewiesen, dass die beiden Phenylgruppen zu einander in der Parastellung stehen. Die Constitution des bei 205° schmelzenden Kohlenwasserstoffs ist hierdurch vollständig aufgeklärt: er ist *Paradiphenylbenzol*. Uebrigens ist er identisch mit dem von Riese (C.-Bl. 1872. 789) dargestellten Diphenylbenzol. — Die erwähnte Diphenylcarbons., $C_{12}H_9.COOH$, ist im Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich und krystallisirt in büschelförmig gruppirten, bei 216—217° schmelzenden Nadeln, sublimirt bei höherer Temperatur in langen nadelförmigen Krystallen, u. ihre Salze zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Beim Erhitzen mit gelöschtem Kalke zerfällt sie fast ganz glatt in Diphenyl und Kohlensäure; mit Chromsäure in Eisessig oxydirt giebt sie, wie erwähnt, Terephtalsäure. Sie ist nicht identisch mit der von Ostermayer und Fittig aus dem Phenanthrenchinon (C.-Bl. 1873. 322) erhaltenen Diphenylcarbonsäure, weil diese bei 110—111° schmilzt und mit Kalihydrat erhitzt Diphenylenketon giebt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 415.)

Br. Radziszewski, Ueber eine *neue Bildungsweise des Stilbens*. Ein Kohlenwasserstoff von der Formel und den Eigenschaften des Stilbens wurde erhalten durch trockne Destillation eines Gemenges von phenylessigsaurem Barium mit Schwefel. Der Vorgang soll noch genauer studirt werden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 390.)

J. Ribau, Ueber das *Tereben*. (C. r. **76**. 1547.)

Jos. Schreder, Ueber die *Oxydationsproducte des Colophoniums*. Vf. theilt als vorläufiges Resultat mit, dass das Colophonium neben einer gewissen Menge einer amorphen harzartigen Säure, die er noch nicht genau charakterisiren kann, wesentlich *Isophtalsäure*, und, was sehr bemerkenswerth ist, reichlich diejenige Säure liefert, welche Baeyer in seiner Arbeit über die Derivate der Mellithsäure zuerst als *Trimellithsäure* beschrieben hat. Vf. besitzt bereits an 500 Grm. so dargestellter Trimellithsäure, die ihm ein erwünschtes Material für weitere Versuche mit dieser Verbindung sein werden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 413.)

J. Stenhouse, Ueber einige *Chlorderivate des Orcins*. Vf. hat früher (1871) eine Substanz von der Formel $C_7H_4Cl_6O_3$ beschrieben, und derselben den Namen unterchlorigsaures Pentachlororcin, $C_7H_3Cl_5O_2,HClO$, gegeben. Diese lässt sich direct darstellen, wenn man Pentachlororcin mit Chlorkalk behandelt und dann eine Säure hinzugefügt. Ammoniak wirkt auf die Verbindung nach der Formel:

$$C_7H_4Cl_6O_3 + 2NH_3 = C_6H_5Cl_3NO + CHCl_3 + 2H_2O + N.$$

Die hierbei entstehende Verbindung $C_6H_5Cl_3NO$ bildet in reinem Zustande lange seidenglänzende, bei 187° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Petroleum sind. Durch Säuren oder Alkalien wird die Substanz nur schwierig zersetzt, in conc. Schwefelsäure löst sie sich leicht und wird daraus durch Wasser anscheinend unverändert wieder niedergeschlagen. — Auch mit Anilin giebt das unterchlorigsaure Pentachlororcin eine Reaction, aber die hierbei entstehende Verbindung wird leicht durch verdünnte Säuren zersetzt. (Chem. N. **27**. 133.)

E. Grimaux, Ueber ein *Glycerin der aromatischen Reihe*. Das gewöhnliche Glycerin hat die Formel $C_3H_5(OH)_3$. Man sieht ein, dass ein Glycerin von der Formel $C_3H_4(C_6H_5)(OH)_3$ existiren kann, d. h. ein solches, in dem in der Gruppe C_3H_5 ein Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist. Zu dieser Verbindung gelangt man, indem man von dem Zimmtalkohol (Styron), $C_9H_{10}O$, ausgeht. Nach der Constitutionsformel der Zimmtsäure oder Phenylakrylsäure muss der Zimmtalkohol als Phenylallylalkohol, $C_3H_4(C_6H_5),OH$, angesehen werden. Nun bindet d. Allylakohol direct 2 At. Brom od. Chlor und giebt damit ein Dibromhydrin resp. Dichlorhydrin des gewöhnlichen Glycerins, welche Verbindungen durch Verseifung Glycerin geben. Vergleicht man den Zimmtalkohol mit Allylalkohol, so ist anzunehmen, dass er ebenfalls 2 At. Brom fixiren kann, um ein Dibromhydrin des Glycerins zu geben; der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. In der That fixirt der Zimmtalkohol 2 Br und giebt damit $C_3H_4(C_6H_5)\begin{cases}Br_2\\OH,\end{cases}$ und hieraus erhält man durch Verseifung das entsprechende Glycerin. Vf. giebt diesem Phenylglycerin den Namen *Stycerin*, um zugleich an Styron und Glycerin zu erinnern. Bis jetzt hat er folgende Glieder dieser Reihe dargestellt:

1.	2.	3.
$CH(C_6H_5)Br$ | $CHBr$ | CH_2OH	$CH(C_6H_5)Br$ | $CHBr$ | CH_2O,C_2H_3O	$CH(C_6H_5)Br$ | $CHBr$ | CH_2Br
Stycerin-Dibromhydrin. (Styronbromür.)	Stycerin-Acetodibromhydrin.	Stycerin-Dibromhydrin.

4.	5.
$CH(C_6H_5)Br$ | $CHBr$ | CH_2Cl	$CH(C_6H_5)OH$ | CH,OH | CH_2,OH
Stycerin-Chlorodibromhydrin.	Stycerin. (Phenoglycerin)

1 wird gewonnen durch Addition v. Brom zu Styron, in Chloroform gelöst. Das Brom wird ohne Bromwasserstoffentwicklung absorbirt. Nach 24 Stunden hat sich eine feste krystallinische Masse gebildet, welche man durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Farblose, breite, glänzende Blättchen oder Schuppen feiner Nadeln, Schmelzpunkt 74°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; giebt mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure erhitzt das Tribromhydrin (3), mit Chloracetyl bei gelinder Wärme das Acetodibromhydrin (2) und verseift sich, mit siedendem Wasser, indem es alles Brom als Bromwasserstoffsäure abgiebt.

2 ist ein in schönen, schiefen Prismen krystallisirender Körper von angenehmem Blumengeruch, löslich in Alkohol und Aether; Schmelzp. 85—86°; giebt mit essigsaurem Silber und Eis 24 Stunden lang auf 100° erhitzt eine gummiartige, in Wasser unlösliche, angenehm riechende Masse, vielleicht das Triacetin $C_9H_9(OC_2H_3O)_3$.

3 kann auf verschiedene Weise gewonnen werden: a. durch Erhitzen des Dibromhydrins mit überschüssiger conc. Bromwasserstoffsäure (s. o.), b) durch Behandlung von Bromstyryl C_9H_9Br, mit Brom, c. durch directe Einwirkung vom Brom auf Styron. Aus Chloroform umkrystallisirt stellt es kleine glänzende Nadeln dar, welche in der Wärme einen angenehmen Geruch entwickeln, bei 124° schmelzen und in Alkohl und Aether wenig, in Chloroform leichter löslich sind.

4 erhält man durch Addition von Brom zu Chlorstyrol, C_9H_9Cl. Es bildet kleine leichte Krystallschuppen, ist ziemlich löslich in Chloroform, wenig löslich in kaltem Aether. Schmelzp. 96,5°.

5 wird gewonnen, wenn man das Dibromhydrin (1) mit dem 30fachen Gewichte Wasser 12 Stunden lang auf 150—160° erhitzt, doch entstehen hierbei auch unlösliche Nebenproducte. Die Menge dieser letzten wird geringer, wenn man 24 Stunden lang blos auf 100° erhitzt; endlich vermeidet man sie ganz, wenn man die Verseifung durch siedendes Wasser bei Gegenwart von essigsaurem Silber vornimmt, welches die frei werdende Bromwasserstoffsäure fixirt. Nach 24 Stunden filtrirt man von dem Bromsilber ab, entfernt den Ueberschuss des essigsauren Silbers durch Schwefelwasserstoff und concentrirt die Flüssigkeit im Vacuum. Es hinterbleibt eine gummiartige hellgelbe Masse, ähnlich wie Terpentin, sehr löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether, stark bitter schmeckend, an der Luft anscheinend unveränderlich, aber beim Eindampfen seiner Lösung im Wasserbade sich bräunend. Im vollkommen reinen Zustande konnte der Körper nicht gewonnen werden. Um aber seinen Charakter als mehratomigen Alkohol festzustellen, unterwarf ihn Vf. der Einwirkung von Ameisensäure. Tollens und Henninger haben gezeigt, dass das gewöhnliche Glycerin mit Ameisensäure ein Monoformin giebt, welches sich in Wasser, Allylalkohol und Kohlensäure spaltet:

$$C_3H_5(OCOH)(OH)_2 = CO_2 + H_2O + C_3H_5,OH.$$

Diese Reaction wurde auch für das Stycerin versucht. Henninger destillirte dasselbe mit überschüssiger Ameisensäure und erhielt Wasser, Kohlensäure und ausserdem eine dicke ölige, gegen 300° siedende Masse, wahrscheinlich das *Diphenyldiallyl*. Die Menge derselben war zu gering, um genauer untersucht zu werden, allein das Auftreten von Wasser und Kohlens. deutet wohl genügend auf einen mehratomigen Alkohol hin. (C. r. **76**. 1598.)

P. Guichard, Ueber *krystallisirte Benzoësäure aus Benzoëharz*. Durch langes Stehenlassen von Schwefelkohlenstoff über Benzoëharz bei gewöhnlicher Temperatur hat Vf. grosse Krystalle von Benzoësäure erhalten, welche im Aeussern den Gypskrystallen auffallend ähnlich waren. Sie sind monoklinoëdrisch, konnten aber nicht genau gemessen werden, da sie gewölbte Flächen besassen. (Bull. Soc. Chim Par. [N. S.] **19**. 351.)

M. Prud'homme, Ueber die *Rosolsäure.* Vf. hat die Bedingungen untersucht, unter denen die Rosolsäure aus dem Phenol entsteht (vgl. Fresenius C.-Bl. 1872. 299). Er fand, dass die Gegenwart der Schwefelsäure nicht nothwendig ist, da auch andere Säuren, wie Borsäure, Arsensäure und arsenige Säure mit Oxalsäure und Phenol erhitzt ebenfalls Rosolsäure geben. Oxalsäure kann sogar für sich allein die Rosolsäure erzeugen; letztere entsteht, wenn man Phenol mit wasserfreier Oxalsäure erhitzt. Die Schwefelsäure wirkt deshalb nur als wasserentziehendes Mittel. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **19.** 359.)

E. Jacquemin, Ueber die *Erythrophensäure.* Phenol bleibt auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak unverändert. Anilin dagegen, in Wasser vertheilt, giebt mit Chlor, wie bekannt, eine Rosafärbung, welche schnell purpurroth, violett und zuletzt rothbraun wird; setzt man Ammoniak zu, so wird die Färbung noch dunkler. Anders sind die Erscheinungen, wenn man eine Mischung von Phenol und Anilin mit Chlorwasser behandelt. Vf. beobachtete in diesem Falle eine dauernde Rosafärbung, welche auf Zusatz von Ammoniak oder kohlensauren Alkalien blau und durch Säuren wieder roth wurde. Vf. glaubt deshalb annehmen zu müssen, dass in dieser Mischung eine Verbindung von Phenylsäure und Anilin existirt, weil sie sich anders verhält als ihre beiden Componenten. Auch soll der neue Körper eine Säure sein von rother Farbe, die blaue Salze giebt. Ohne sie weiter untersucht zu haben, benennt Vf. diese Verbindung Erythrophensäure, welche Benennung gleichzeitig an die Farbe und den Ursprung erinnern soll. Er empfiehlt dieses Verhalten des Phenols und Anilins zugleich als ein Mittel zur Auffindung derselben. (C. r. **76.** 1605; Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **20.** 68.)

Jul. Post, Vorläufige Mittheilungen über *Orthonitrophenolsulphosäuren, Amidophenolsulphosäuren* und ein *neues Nitrophenol.* (Ber. Chem. Ges. **6.** 395.)

W. Weith, Zur *Synthese der aromatischen Säuren.* Die vor Kurzem (C.-Bl. 1873. 420) von dem Vf. erwähnte Einwirkung von Kupferpulver auf Phenylsenföl, wodurch Cyanphenyl entsteht, welches sich dann sofort in das isomere Benzonitril umwandelt, ist einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig, insofern sich auch die isomeren Tolylsenföle leicht in die zugehörigen Nitrile überführen lassen, wie sich in dem Folgenden zeigen wird. — *Pseudotolylsenföl* wurde aus *Pseudotoluidin* dargestellt und mit Kupferstaub erhitzt, wobei unter Schwärzung des Kupfers Cyanürgeruch auftrat, der sich nachher in den des Benzonitrils umwandelte. Man erhielt auf diese Weise *Orthotoluonitril,* welches, mit conc. Salzs. einige Stunden lang auf 200° erhitzt, in *Orthotoluylsäure* überging. Dieser Uebergang von dem Pseudotoluidin zur Ortho- (1.2) Toluylsäure kann als eine neue Stütze betrachtet werden für die Richtigkeit der Anschauung von V. Meyer u. Fittig, die das Pseudotoluidin in die Classe der Ortho- (1.2) Verbindungen eingereiht haben. — Wenn man das Orthotoluonitril mit alkoholischem Kali verseift, so erhält man unter Ammoniakentwicklung *Orthotoluylamid,* $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CONH_2\end{matrix}$, in Form von feinen, sehr langen, seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich sind. Schmelzp. 138°. — *Paratoluylsäure aus festem Toluidin.* Krystallisirtes Toluidin wurde durch Schwefelkohlenstoff in Sulphocarbtoluid und dieses durch Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure in Toluidin und Tolylsenföl gespalten; letzteres gab durch Einwirkung von Kupfer zuerst Cyanür und dann Paratoluonitril und dieses endlich durch Verseifung Paratoluylsäure. — *Entschwefelung aromatischer Sulphoharnstoffe.* Da, wie Merz und Weith gezeigt haben, das Sulphocarbanilid in der Wärme zunächst in Phenylsenföl und Anilin zerfällt, so war zu erwarten, dass bei raschem Erhitzen desselben mit Kupferpulver wenigstens ein Theil des Phenylsenföles durch directe Entschwefelung in Phenylcyanür resp. Benzonitril übergehe. Dies hat sich bestätigt, doch war die Ausbeute gering. Reichere Ausbeute lieferte der Paratolylsulphoharnstoff, welcher Paratoluonitril gab, aus dem durch Erhitzen mit conc. Salzsäure Paratoluylsäure gewonnen wurde. (Ber. Chem. Ges. **6.** 418.)

R. Benedikt, Ueber das *einbasische Kalksaccharat.* Beim Versetzen einer aus Zuckerwasser und überschüssigem Kalkhydrat bereiteten Saccharatlösung mit Chlormagnesium entsteht ein Niederschlag von Magnesiahydrat, während gleichzeitig noch ein Theil des Kalkes in Lösung bleibt. Diese Erscheinung lässt sich leicht mit Hülfe der Thatsache erklären, dass eine auf die genannte Weise bereitete Saccharatlösung ein Gemenge von ein- und zweibasischem Saccharat enthält, und dass letzteres durch Abgabe eines Atomes Calcium an das Chlor des Chlormagnesiums sich in einbasisches Saccharat verwandelt, welches mit Chlormagnesium nicht mehr in Wechselwirkung tritt. Die Formel des einbasischen Saccharates ist $C_{12}H_{20}CaO_{11} + 2\,aq.$ Es löst sich in kaltem Wasser leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen durch Abscheidung des dreibasischen Saccharates trübt. (Ber. Chem. Ges. **6.** 413.)

G. Andreoni u. Rud. Biedermann, *Umwandlung des Naphtylamins in Nitronaphtol.* Naphtylamin wurde durch Kochen mit Eisessig in *Acetonaphtylamin* und dieses durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure (in Eisessig) in *Mononitroacetnaphylamin* umgewandelt. Rother erhielt nur das Dinitroproduct (C.-Bl. 1871. 758). Letzteres gab beim Kochen mit Kalilauge unter reichlicher Ammoniakentwicklung wahrscheinlich die Reaction

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6(NO_2) \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N + NaHO = C_2O_2O_2Na + C_{10}H_6(NO_2)ONa + H_3N,$$

deren Product durch Säurezusatz eine schmutziggrüne Fällung gab. Diese lieferte beim Behandeln mit siedendem Wasser eine Lösung, aus der sich beim Erkalten zu Flocken vereinigte Nadeln eines sehr schönen goldgelben Körpers absetzten. Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich, giebt mit Ammoniak und fixen Alkalien leicht lösliche Verbindungen von dunkel orangerother Farbe; in der Lösung des Ammoniumsalzes rufen Barium- und Eisensalze rothe resp. gelbe Niederschläge hervor. Silbernitrat fällt ein carmoisinrothes Pulver, das in Wasser ziemlich unlöslich ist. Die Analyse dieses Silbersalzes zeigte, dass der durch Alkalien aus dem Nitroacetonaphtylamin entstehende Körper in der That *Mononitronaphtol*, $C_{10}H_6(NO_2)OH$, ist. Derselbe ist zuerst von Dusart (C.-Bl. 1861. 816) unter dem Namen *Nitronaphtalinsäure* u. *Nitroxylnaphtalinsäure* beschrieben worden; Schmelzp. 100°. Später haben Darmstaedter und Nathan (C.B. 1871. 34) denselben Körper wiederum erhalten; Schmelzp. 151—152°. Das Product, welches die Vff. erhielten, stimmt in seinen Eigenschaften mit denen der Genannten überein, schmilzt aber bei 164°

Die Umwandlung des Nitracetonaphtylamins in Nitrophenol ist nicht ohne Interesse, insofern sie ein neues Beispiel liefert, wie die Metamorphose einer Verbindung durch Einführung einer gewissen Gruppe in das Molekül in unerwarteter Weise modificirt werden kann. Bekanntlich hat Salkowski (C.-Bl. 1873. 293) gezeigt, dass sich in Benzolderivaten, welche durch Ammoniak keinerlei Veränderung erleiden, nach der Nitrirung die Methoxylgruppen mit Leichtigkeit gegen den Rest des Ammoniaks austauschen. In ganz ähnlicher Weise sieht man in dem beschriebenen Falle ein Amin, welches man ohne Veränderung mit Alkali zum schmelzen erhitzen kann, sich nach der Einführung der Nitrogruppe, allerdings aber auch der Acetylgruppe, unter Ammoniakentwicklung zerlegen, indem der Wasserrest an die Stelle des Ammoniakfragmentes tritt. (Ber. Chem. Ges. 6. 342.)

Ch. Froté und **D. Tommasi**, Einwirkung von *Benzylchlorür auf Naphtylamin.* Beide wirken nach der Gleichung:

$$C_7H_7Cl + C_{10}H_7.H_2N = HCl + (C_{10}H_7.H.C_7H_7)N.$$

Das entstandene Product ist *Benzylnaphtylamin.* Dieses wurde in Gestalt durchscheinender dunkelbrauner Krusten erhalten; sehr löslich in kaltem Aether und Alkohol, wird weder von Säuren, noch von gewöhnlicher Salpetersäure angegriffen, rauchende Salpetersäure aber giebt ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol wenig lösliches Nitroproduct. Das Benzylnaphtylamin schmilzt gegen 66—67°. (C. r. **77.** 57.)

A. W. Hofmann und **C. A. Martius**, Ueber eine *neue Reihe von Diaminen*, welche in der Fabrication des Methylanilins als Nebenproducte auftreten. Die Vff. haben aus den Producten, welche bei der Einwirkung von Methylalkohol auf chlorwasserstoffsaures Anilin neben Methyl- und Dimethylanilin entstehen, eine *neue Base* von der empirischen Formel $C_{19}H_{26}N_2$ abgeschieden. Dieselbe ist in kaltem und siedendem Wasser unlöslich. In kaltem Alkohol ist sie schwer löslich, in siedendem löst sie sich dagegen in reichlicher Menge; aber schon bei gelinder Abkühlung der Lösung scheidet sie sich als schwach gefärbtes schweres Oel aus, welches bei völligem Erkalten der Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt die Base beim Erkalten in langen, wohlausgebildeten Nadeln von prächtigem Seideglanz. Auch in Aether und Schwefelkohlenstoff lösen sich die Krystalle mit Leichtigkeit. Von Säuren, selbst den schwächsten, wird die Base ebenfalls reichlich gelöst; die Mehrzahl der gebildeten Salze sind ausserordentlich löslich und nur schwer krystallisirbar. Willkommene Ausnahmen bieten das Bromhydrat und Jodhydrat. Wird die Lösung eines Salzes der Base mit einem Oxydationsmittel (Manganhyperoxyd u. Schwefelsäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure) erwärmt, so entwickelt sich ein sehr deutlicher Geruch nach Chinon und die verdichteten Wasserdämpfe zeigen die charakteristische Schwärzung durch Alkalien. Es ist den Vff. aber niemals gelungen, das Chinon in Krystallen zu erhalten. Dargestellt wurden das chlorwasserstoffsaure, das bromwasserstoffsaure und das jodwasserstoffsaure Salz, welches durch Addition von 2 Mol. Haloidsäure zu der obigen Formel entstehen, ferner Quecksilberchloridverbindung $2(C_{19}H_{26}N_2.2HCl).3HgCl_2$. Durch Einwirkung von Jodmethyl erhielt man eine Verbindung von der Formel $C_{19}H_{26}N_2.CH_3J$. Versetzt man die wässerige Lösung dieses Jodids mit Alkali, so fällt alsbald ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich bei näherer Untersuchung als die ursprüngliche Jodverbindung erweist. Man hat es hier also mit einer Art quartärer Ammoniumverbindung zu thun, woraus schon folgt, dass die in diesem Aufsatze besprochene Base ein tertiäres Diamin ist. Diese Auffassung bethätigt sich unzweideutig in dem Verhalten des Jodids zu Silberoxyd. Unter Bildung von Jodsilber entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung zur Syrupdicke eingedampft werden kann, und an der Luft stehend, rasch Kohlensäure anzieht und damit ein krystallinisches Salz bildet. Der durch Silberoxyd entstehende Körper ist offenbar die dem Jodid entsprechende *Hydroxylverbindung.* Eigenthümlich und bezeichnend ist das Verhalten dieses

Körpers zu Säuren. Mit Salzsäure neutralisirt, liefert dasselbe eine krystallinische, in Wasser sowohl als Alkohol äusserst lösliche Verbindung, welche man noch einfacher erhält, wenn das oben beschriebene Jodid direct mit Chlorsilber und Salzsäure behandelt wird. Die Analyse der durch Eindampfen erhaltenen Verbindung zeigt, dass sie nicht, wie man hätte erwarten können, dem Jodid entspricht, sondern überdies noch 1 Mol. Salzsäure enthält, $C_{19}H_{26}N_2 \left\{\begin{matrix} CH_3Cl \\ HCl. \end{matrix}\right.$ Der zweisäurige Charakter des Diamins, welcher in dem quartären Jodid zurückgetreten war, kommt also in der Chlorverbindung, welche halb *Chlormethylat*, *Chlorhydrat* ist, wieder zum Vorschein. Eine entsprechende Zusammensetzung hat das aus dieser Lösung gefällte, schön krystallisirte Platinsalz. Die Analyse führt nämlich zu der Formel $C_{19}H_{26}N_2 \left\{\begin{matrix} CH_3Cl \\ HCl \end{matrix}\right. PtCl_4$. Es muss hiernach unentschieden bleiben, ob der durch Silberoxyd aus dem Jodid in Freiheit gesetzten Hydroxylverbindung die Formel,

$$C_{19}H_{26}N_2.CH_3.HO \text{ od. } C_{19}H_{26}N_2 \left\{\begin{matrix} CH_3HO \\ HHO \end{matrix}\right.$$

zukommt. Unterwirft man die Hydroxylverbindung der Destillation, so entwickelt sich Methylalkohol und das tertiäre Diamin wird zurückgebildet. Es wurde alsbald durch das Studium seiner Eigenschaften und zumal durch die Schmelzpunktsbestimmung identificirt. Versucht man es, sich aus den im Vorstehenden verzeichneten Beobachtungen ein Bild von der Construction der bei der Methylanilinfabrication als Nebenproduct auftretenden krystallisirten Base zu gestalten, so gelangt man, wenn 4 Methylgruppen, als den Wasserstoff der Ammoniakfragmente ersetzend angenommen werden, zu dem Ausdruck:

$$C_{15}H_{14} \left\{\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} C_{15}H_{14} \\ (CH_3)_4 \end{matrix}\right\} N_2,$$

welcher sich von dem Diphenyl durch Amidirung und Methylirung oder directer noch von dem Benzidin durch Methylirung der Benzolreste sowohl als der Amidgruppen ableiten lässt.

Diphenyl $C_{12}H_{10}$
Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$
Neue Base $[C_{12}H_6(CH_3)_2][N(CH_3)_2]_2$.

Eine Benzidinbildung bei der Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin würde nichts Auffallendes bieten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 345.)

G. A. Smyth, Ueber die *Sulphosäuren d. Methylaniline.* Bis jetzt sind die Sulphosäuren secundärer und tertiärer aromatischer Monamine nicht dargestellt worden. Die Leichtigkeit, mit welcher man sich im Augenblick Methylanilin und Dimethylanilin, seitdem diese Substanzen in den tinctorialen Industrien eine umfassende Anwendung gefunden haben, verschaffen kann, hat den Vf. veranlasst, das Verhalten dieser Verbindungen gegen Schwefelsäure einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Bis jetzt hat Vf. nur die *Monosulphosäure des Dimethylanilins* dargestellt. Sie ist eine gut krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung:

$$C_8H_{13}NSO_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_4(HSO_3) \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N + H_2O.$$

Die Säure verliert bei 100° 1 Mol. Wasser. Sie ist ausgezeichnet durch die Schönheit ihrer Salze. Das Bariumsalz zumal kann mit Leichtigkeit in grossen glänzenden Blättern gewonnen werden. Es enthält 3 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 344.)

A. W. Hofmann, Ueber die *violetten Farbabkömmlinge der Methylaniline.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 352.)

Edw. Schunk, Ueber *Methylalizarin und Aethylalizarin.* Die erstere dieser Verbindungen erhält man, wenn man Bromalizarin mit Methyljodür, Aetzkali und etwas Methylalkohol in Röhren gelinde erhitzt. Im reinen Zustande (aus siedendem Alkohol krystallisirt) bildet es lange gelbe Nadeln, welche beim Erhitzen vollkommen flüchtig sind und sublimiren. Die Formel ist $C_{15}H_{10}O_4 = C_{14}H_6(HO)(CH_3O)\ O_2$. — Aethylalizarin wird auf ähnliche Weise unter Anwendung von Aethyljodür erhalten und ist dem vorigen analog. (Chem. N. **27**. 171.)

C. Liebermann, Ueber die *Abkömmlinge des Cörulignons.* Vf. hat in einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1872. 714) dem Cörulignon die Formel $C_{15}\ H_{14}O_6$ und dem Hydro-Cörulignon die Formel $C_{15}\ H_{16}O_6$ beigelegt. Letztere corrigirt er jetzt in $C_{16}H_{18}O_6$. Von diesen hat er folgende Abkömmlinge dargestellt: *Hydro-Cörulignon-Natrium*, $C_{16}H_{16}Na_2O_6$, *Hydro-Cörulignon-Kalium*, $C_{16}H_{16}K_2O_6$, *Acetyl-Hydro-Cörulignon*, $C_{16}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$ *und Benzol-Hydro-Cörulignon*, $C_{16}H_{16}(C_7H_5O)_2O_6$. Durch Erhitzen von Hydro-Cörulignon mit Jodwasserstoff auf 200° oder mit Chlorwasserstoff auf 180°—200° erhielt man unter Bildung von Chlormethyl eine in prächtigen, silberglänzenden, zu Rosetten gruppirten Blättern

krystallisirende Substanz von der Formel des *Hexaoxydiphenyls*, $C_{12}H_{10}O_6$. Dasselbe löst sich in Alkalien mit prachtvoller Purpurfärbung. Aus ihm konnte eine Acetylverbindung, $C_{12}H_4(C_2H_3O)_6O_6$, und eine Propionylverbindung, $C_{12}H_4(C_3H_5O)_6O_6$, erhalten werden. Das Hexaoxydiphenyl ist, obwohl nicht unzersetzt flüchtig, doch noch bei ziemlich hoher Temperatur so beständig, dass die Zinkstaub-Reaction mit Erfolg angewendet werden kann. Dabei wird, neben geringen Mengen eines öligen, ein fester Kohlenwasserstoff erhalten, welcher sich als *Diphenyl* erweist. Schmelzp. 69—70°, Geruch, Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation und Sublimation stimmten mit denen des aus Brombenzol oder nach Pfankuch's Reaction erhaltenen Diphenyls überein. Diese Daten gestatten nun die Constitution der Cörulignon-Derivate festzustellen. Die Verbindung $C_{12}H_{10}O_6$ ist offenbar wirklich Hexaoxydiphenyl; die Färbung der alkalischen Lösung im Gegensatz zu der aus Säure farblos erhaltenen Substanz und die leichte Oxydirbarkeit entsprechen vollkommen dem Verhalten einer Dipyrogalluss. und das Hydro-Cörulignon ist Tetramethyl-Hexaoxydiphenyl:

$$\begin{array}{ccc} & & (OCH_3)_2 \\ C_6H_2(OH)_3 & & C_6H_2{-}OH \\ | & & | \\ C_6H_2(OH)_3 & & C_6H_2{-}OH \\ & & (OCH_3)_2 \\ \text{Hexaoxydiphenyl} & & \text{Hydro-Cörulignon.} \end{array}$$

Ob Cörulignon das Chinon oder das Chinhydron dieser Verbindung:

$$\begin{array}{ccc} (OCH_3)_2 & & (OCH_3)_2 \\ C_6H_2{-}O & & C_6H_2{-}OH \quad HO{-}C_6H_2(OCH_3)_2 \\ |\quad\;\; | & \text{oder} & | \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_2{-}O & & C_6H_2 - O - O{-}C_6H_2(OCH_3)_2 \\ (OCH_3)_2 & & (OCH_3)_2 \end{array}$$

ist, hat Vf. noch nicht sicher feststellen können. Seinen chinonartigen Charakter kann man sehr schön durch Erwärmen mit Pyrogallussäurelösung zeigen. Indem Hydro-Cörulignon entsteht, bildet sich aus der Pyrogallussäure, ähnlich wie in den Versuchen von Wichelhaus, das nach Girard und Struve durch Oxydation dieser Säure entstehende *Purpuro-Gallin*. Beim Behandeln des Cörulignons mit Zinkstaub wurde ein öliger, im Kältegemische nur zum Theil erstarrender Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Natur sich bisher nicht feststellen liess. Schliesslich zeigt Vf. durch directe Versuche, dass das Hydro-Cörulignon bei der Destillation des Holzes weder aus der Cellulose noch aus der Gerbsäure entstehen kann, sondern sich wahrscheinlich aus einer dem Buchenholze eigenthümlichen Substanz bildet. (Ber. Chem. Ges. **6**. 381.)

A. Ladenburg, Ueber *aromatische Verbindungen, welche Silicium enthalten*. Durch Erhitzen von Quecksilberphenyl mit Chlorsilicium erhielt Vf. *Siliciumphenyltrichlorür*, SiC_6H_5Cl, eine farblose, bei 197° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Chlorsiliciums erinnert, aber weit schwächer ist. Dampfdichte 219,8 (ber. 211,5); im Wasser untersinkend und sich langsam darin zersetzend, rasch beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak. Hierbei entsteht Silicobenzoësäure (s. u.). Auch durch absoluten Alkohol wird das Chlorür angegriffen. Zur Gewinnung des Zersetzungsproductes verfährt man ähnlich wie zur Darstellung von Kieselsäureäther, und gelangt so zu einer bei 237° siedenden Flüssigkeit, deren Analysen zu der Formel des *Orthosilicobenzoëäthers*, $SiC_6H_5(OC_2H_5)_3$, führten. Dieser ist farblos, hat einen ätherischen, aber gleichzeitig stechenden Geruch, der weder bei wiederholten Destillationen, noch beim Erwärmen mit Alkohol vollständig verschwindet, aber doch vielleicht nur von Salzsäure oder unzersetztem Chlorür herrührt. Spec. Gew. 1,0133 bei 0°, 1,0055 bei 10°. Durch Jodwasserstoffsäure wird er zersetzt, indem neben Jodäthyl *Silicobenzoësäure* entsteht. Diese scheint identisch mit der aus dem Chlorüre erhaltenen zu sein. Löst man die eine oder die andere in absolut alkoholischem Kali, leitet Kohlensäure in die Lösung, filtrirt von dem entstandenen Niederschlage, wäscht mit absolutem Alkohol aus und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen zähen Syrup, der bei weiterem Erwärmen zu einer festen spröden Masse eintrocknet. Diese wurde mit Wasser gewaschen und dann bei 100° getrocknet. Die Analysen führten zu der Formel des *Silicobenzoësäureanhydrids*, $(SiC_6H_5O)_2O$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 379.)

C. R. A. Wright, Einwirkung von *Chlorwasserstoffsäure auf Codeïn*. Wird Codeïn mit Chlorwasserstoffsäure 2½ Stunden lang auf 100° erhitzt, so erhält man eine Mischung von zwei Basen, $\bar{C} + 3HCl$ und $\bar{C} + 4HCl - 2H_2O$, wo $\bar{C}$ für $C_{36}H_{42}N_2O_6$ steht. Wenn die Einwirkung länger fortgesetzt wird, so entweicht Methylchlorür u. es resultirt eine Mischung von zwei isomeren Basen, welche ihrer Zusammensetzung nach zwischen Morphin und Apomorphin stehen, nämlich $\bar{M}_2 - 2H_2O$ und $\bar{M}_4 - 4H_2O$, wo $\bar{M}$ für $C_{34}H_{38}N_2O_6$ steht. Mit Bromwasserstoffsäure ist die erste Einwirkung ähnlich, aber bei fortgesetzter Einwirkung entstehen Producte, welche nicht identisch mit den obigen sind, und zwar weder bei 100° noch bei höherer Temperatur. (Chem. N. **27**. 129; ausführl. Mitth. ibid. 287.)

7. Analytische Chemie.

T. E. Thorpe, Ueber die *Bestimmung der Salpetersäure*. Vf. hat gefunden, dass das mit Kupfer belegte Zink, welches GLADSTONE und TRIBE bei ihren Versuchen angewendet haben (C.-Bl. 1873. 243), die Salpetersäure der Nitrate vollkommen zu Ammoniak reducirt, welches dann mit Platinchlorid oder nach einer anderen Methode leicht bestimmt werden kann. (Chem. N. **27**. 129; Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 541.)

Loiseau, Ueber die *Bestimmung des Zuckers mittels Kupferlösung*. (C. r. **76**. 1602.)

8. Technische Chemie.

J. Mc. Culloch, Ueber die *Fabrication der Schwefelsäure*. (Chem. N. **27**. 124. 135.)

John Glover, Ueber *denselben Gegenstand*. (Chem. N. **27**. 152.)

G. Lunge, Ueber *denselben Gegenstand*. (Chem. N. **27**. 163.)

Siemens, Ueber *Eisen* und *Stahl*, Vorlesung, gehalten in der Chem. Ges. z. London, nebst Bemerkungen von L. BELL, WILLIAMSON, RILEY u. M. WILLIAMS. (Chem. N. **27**. 157.)

Ch. Lauth, *Färbung der Wolle mittels Anilingrün*. Die Wolle wird durch ein Bad von unterschwefligsaurem Natron, welches mit Salzsäure angesäuert ist, gezogen und nach dem Abspülen in eine Lösung von Anilingrün gebracht. Auf diese Weise nimmt die Wollfaser den Farbstoff sehr leicht auf, erhält aber ein weiches und schmieriges Anfühlen. Dieses beseitigt man, wenn man dem Bade von unterschwefligsaurem Natron etwas Alaun zusetzt. (Bull. Soc. Chim. Pharm. [N. S.] **19**. 401.)

Thermochemische Bestimmung der Affinität des Sauerstoffes zum Schwefel, Selen und Tellur,

von

JUL. THOMSEN.

In einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1873. 108) hat Vf. einige Resultate seiner Untersuchung über die Affinität des Sauerstoffes zum Schwefel gegeben; er wird nun hier seine Resultate bezüglich Selen und Tellur mittheilen und sie mit jenen vergleichen. Aus den an genanntem Orte mitgetheilten Tafeln findet man für die zwei wichtigsten Oxyde des Schwefels, nämlich für die schweflige Säure und für die Schwefelsäure, folgende Zahlen als Ausdruck für die Affinität

$$(S, O_2, Aq) = 78770^c$$
$$(S, O_3, Aq) = 142404$$
$$(SO_2Aq, O) = 63634.$$

Die Untersuchungen über die Oxydation des Selen u. Tellurs beziehen sich auf eben dieselben Reactionen

1. Selen. Zur Bestimmung der Affinität des Sauerstoffes zum Selen in der selenigen Säure wurde eine wässrige Lösung derselben mittels einer Lösung von Natriumsulphhydrat reducirt. Die Lösung der selenigen Säure wurde zuvor mit 2 Molekülen Chlorwasserstoffsäure für jedes Molekül seleniger Säure gemischt, und die Reaction ist alsdann

$$SeO_2Aq + 2HClAq + 2NaSHAq = 2NaClAq + 2H_2O + 2S + Se.$$

Wenn das Atomgewicht des Selen als 79,4 angenommen wird, ist die Wärmeentwickelung, welche diesem Processe entspricht

$$R = (SeO_2.2HClAq, 2NaSHAq) = 73398^c.$$

Nach dem oben Entwickelten wird die calorische Reaction die folgende

$$R = 2(\overline{Na}Aq, HClAq) - 2(\overline{Na}Aq, SH_2) + 2(H_2O) - 2(S, H_2) - (Se, O_2, Aq).$$

Nun ist nach des Vf's. publicirten Versuchen

$$\begin{array}{lll} \text{Nr. } 14. & (\overline{Na}Aq,HClAq) & = 13740^c \\ \text{Nr. } 239. & (NaAq,SH_2Aq) & = 12490 \\ \text{Nr. } 505. & (H_2,O) & = 68357 \\ \text{Nr. } 508. & (H_2,S) & = 4512 \end{array}$$

und es giebt dann die Berechnung

$$(Se,O_2,Aq) = 56792^c,$$

d. h. wenn Selen durch Sauerstoff und Wasser zu einer Lösung von seleniger Säure oxydirt wird, tritt eine Wärmeentwickelung von 56792^c hervor pr. Atom Selen.

Für die Lösungswärme der selenigen Säure wurde gefunden

$$(SeO_2,Aq) = -918^c$$

und es wird demnach

$$(Se,O_2) = 57710^c$$

für die Bildung der wasserfreien selenigen Säure aus Selen und Sauerstoff.

Zur Bestimmung der Affinität zwischen Selen und Sauerstoff in der Selensäure wurde eine wässrige Lösung von seleniger Säure mit unterchloriger Säure oxydirt. Die Reaction ist

$$SeO_2Aq + ClOHAq = SeO_3Aq + HClAq.$$

Die calorimetrische Bestimmung hat folgenden Werth gegeben

$$R = (SeO_2Aq,ClOHAq) = 29883.$$

Da nach des Vf's. Mittheilung über die Oxydations- und Reductionsmittel die Oxydationsconstante der unterchlorigen Säure 10993^c beträgt, so erhält man durch Subtraction dieser Grösse von der gefundenen Zahl den gesuchten Werth

$$(SeO_2Aq,O) = 18890^c.$$

Addiren wir hierzu den Werth für (Se,O_2,Aq), dann erhalten wir

$$(Se,O_3,Aq) = 75682^c.$$

Für die Affinität zwischen Selen und Sauerstoff wurden demnach folgende Werthe bestimmt

$$\left.\begin{array}{rr} (SeO_2,Aq) = & -918^c \\ (Se,O_2) = & 57710 \\ (Se,O_2,Aq) = & 56792 \\ (Se,O_3,Aq) = & 75682 \\ (SeO_2Aq,O) = & 18890 \\ (SeO_2,O,Aq) = & 17972 \end{array}\right\} \text{Thomsen.}$$

Vf. wird gleich diese Zahlen etwas näher besprechen.

2. Tellur. Eine ähnliche Untersuchung wie die eben besprochene hat Vf. auch über das Tellur durchgeführt. Wegen der Schwierigkeit, grössere Quantitäten dieses Körpers zu erhalten, hat er die Versuche mit geringeren Quantitäten, als diejenigen, mit welchen er gewöhnlich arbeitet, durchführen müssen.

Das Hydrat der tellurigen Säure löst sich ohne Wärmetönung in verdünnter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure. Eine solche Lösung entspricht demnach bezüglich der Berechnungen dem Hydrate der tellurigen Säure.

Die Lösung der tellurigen Säure in Chlorwasserstoffsäure wurde mittels Zinnchlorür zu Metall reducirt. Die Reaction kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$R = (TeO_2.HClAq, 2\,SnCl_2Aq) = 2(SnCl_2Aq,O,H_2Cl_2Aq) - (Te,O_2,H_2O).$$

Nun ist nach des Vf's. Versuchen

$$R = 50300^c$$

und nach seinen publicirten Versuchen über die Reductionsmittel

$$(SnCl_2Aq,Cl,H_2Cl_2Aq) = 63602^c;$$

es wird demnach der gesuchte Werth

$$(Te,O_2,H_2O) = 76300^c.$$

Ferner wurde eine Lösung von telluriger Säure in Salpetersäure mittels über-

mangansauren Kalis oxydirt; es bildet sich dann Tellursäure u. Manganhyperoxydhydrat. Die Wärmetönung beträgt für jedes Atom Sauerstoff, welches von der tellurigen Säure aufgenommen wird

$$R = 44440^c.$$

Von dieser Grösse ist nun nach des Vf's. publicirten Untersuchungen über Oxydationsmittel abzuziehen

$$Q = 19865^c;$$

und es resultirt dann in runden Zahlen

$$R - Q = (TeO_2Aq,Cl) = 24600^c.$$

Wird nun diese Grösse zu der oben gefundenen hinzuaddirt, dann resultirt für die Affinität des Tellurs zum Sauerstoffe

$$\left.\begin{array}{l}(Te,O_3,Aq) = 100900^c \\ (Te,O_2,H_2O) = \quad 76300 \\ (TeO_2Aq,O) = \quad 24600\end{array}\right\} \text{THOMSEN.}$$

3. Zusammenstellung der Resultate. Die Resultate bezüglich Selen u. Tellur mit denjenigen, welche Vf. für Schwefel erhalten hat, zusammengestellt, zeigen ein interessantes Phänomen. Es werden hier nur die 3 Hauptreactionen betrachtet, welche die Bildung der beiden Säuren dieser Körper aus ihren Elementen enthält.

	Schwefel	Selen	Tellur
	R = S	R = Se	R = Te
(R,O_2,Aq)	78770^c	56790^c	76300^c
(R,O_3,Aq)	142400	75680	100900
(RO_2Aq,O)	63630	18890	24600

Welche von diesen drei Reactionen man nun betrachten will, so wird man finden, dass die Zahlen für Selen kleiner sind, als die entsprechenden für Schwefel; d. h. die Affinität zwischen Sauerstoff und Selen in wässriger Lösung ist für beide Oxydationsstufen geringer als die entsprechende zwischen Sauerstoff und Schwefel, und ebenfalls geringer als die Affinität zwischen Sauerstoff und Tellur.

Dieses Resultat mag wohl etwas unerwartet kommen; denn man ist geneigt, sich die Affinitätsverhältnisse in den verschiedenen Gruppen von Elementen als regelmässig mit dem Atomgewichte wachsend oder abnehmend zu denken. Ein solches Verhalten tritt auch in der That bei den Wasserstoffverbindungen hervor, denn bei diesen Verbindungen nimmt die Affinität zum Wasserstoffe mit der steigenden Atomzahl ab, sie ist für

$$Cl > Br > J.$$

Bei den Sauerstoffverbindungen scheint es aber ganz anders zu sein. Vf. hat in seiner letzten Mittheilung über die Affinität des Sauerstoffes zum Chlor, Brom u. Jod gezeigt, dass sich die Affinität zwischen Brom und Sauerstoff bedeutend geringer stellt, als diejenige zwischen Chlor und Sauerstoff und ebenfalls geringer, als diejenige zwischen Jod und Sauerstoff, so dass die Affinität zum Sauerstoff für

$$Cl > Br < J.$$

Ganz dasselbe Resultat giebt die Untersuchung über Schwefel, Selen u. Tellur; denn auch hier ist die Affinität zum Sauerstoff für

$$S > Se < Te.$$

Es ist wohl bemerkenswerth, dass sowohl in der ersten wie in der zweiten Gruppe von Elementen die beiden ersten Glieder in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit haben, dass sie sich aber bedeutend von dem dritten Gliede unterscheiden. (Ber. chem. Ges. 6. 528; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Prüfung des Glycerins nach der Pharmacopoea Germanica. Es ist das Glycerin bei Apothekenrevisionen wegen eines geringen Chlorcalciumgehaltes und der Eigenschaft, auf ammoniakalische Silberlösung reducirend einzuwirken, ja selbst in einem Falle wegen eines geringen unbedeutenden Gehaltes an Natron und Ammon beanstandet worden. Die Anforderungen, welche hier durch die Revisoren gestellt wurden, gehen wohl über diejenigen der Pharmakopöe hinaus, wenn auch zugegeben werden muss, dass der Glycerinartikel in Betreff der Anweisung zur Prüfung sehr mangelhaft oder unzureichend gefasst ist. Der Apotheker wird selbstverständlich in solchen Fällen mit seiner Einsicht und Erfahrung ergänzend eintreten müssen. Die Pharmakopöe erwähnt Verunreinigungen mit Chlormetallen, Sulfaten, Oxalaten, Natron, Ammon ganz und gar nicht und giebt auch nur eine zweifelhafte Reaction auf dasjenige Glycerin an, welches auf Haut und in Wunden reizende Eigenschaften zeigt. *Chlormetall* und *Ammon*, beide in entfernten Spuren, findet man häufig in dem Glycerin des Handels, welches die Bezeichnung *purissimum* hat, und fehlen nie in einem sogenannten reinen Glycerin. Wenn also Silbernitrat das mit einem doppelten Volum Wasser verdünnte Glycerin nur opalisirend trübt, so ist Chlor auch nur in minimalen Spuren vorhanden, welche die Güte des Glycerins keineswegs beeinträchtigen. Ein Silberchloridniederschlag jedoch, welcher sich in Flocken absondert oder die Flüssigkeit milchig macht, würde nach Vf's. praktischen Ansichten einen Chlormetallgehalt andeuten, welcher das Glycerin für den medicinischen Gebrauch untauglich macht. *Ammon* in Spuren hat der Vf. in dem reinsten Glycerin angetroffen. Das Glycerin mischt man mit einem gleichen Volumen Aetzkalilauge und nähert der Mischung, welche sich in Folge der Mischung stets etwas erwärmt, einen mit verdünnter Salzsäure benetzten Glasstab. Fordert die Erkennung der ammoniakalischen Nebel einige Mühe, so wäre auch das Glycerin nicht zu beanstanden. *Sulphate* (Ammonsulphat) trifft man seltener an. Hier könnte man eine ähnliche Trübung (durch Barytnitrat oder Chlorbarium erzeugt) wie bei der Prüfung auf Chlormetall als maassgebend annehmen. *Oxalsäure* ist häufig in dem auf chemischem Wege gereinigten Glycerin. Man weist sie durch Kalkwasser oder durch Kalkacetat (oder ein Gemisch aus Chlorcalcium und Natronacetat) nach. Würde eine Trübung innerhalb 5 Minuten nach Zusatz des Reagens erfolgen, so wäre das Glycerin zu verwerfen. Spuren *Natron* findet man häufig im Glycerin. Sie sind nur durch Verdampfen dieses letzteren in einem etwaigen Rückstande zu erkennen. Dass Glycerin eine völlig verdampfbare Flüssigkeit ist, erwähnt die Pharmakopöe überhaupt gar nicht. Daraus lässt sich keineswegs folgern, dass sie Glycerin für einen fixen Körper gehalten habe; sie hat einfach die Erwähnung dieses Punktes vergessen, wie sie es vom Weingeist zu erwähnen nicht vergessen hat. Es ist ganz wesentlich behufs Constatirung der Reinheit eines Glycerins, circa 5 Grm. in einem Porzellan- oder Platintiegel zu verdampfen und den zuletzt verbleibenden geringen Anflug von Kohle durch Glühung zum Verschwinden zu bringen. Würde der Aschenrückstand circa 0,01 Grm. betragen und derselbe zum grösseren Theile aus Natron bestehen, so würde ein solcher Gehalt das Glycerin zu arzneilichen Zwecken nicht unbrauchbar machen. Das auf Haut und in Wunden reizend wirkende Glycerin wird, wie Vf. vor einigen Jahren nachwies, aus einer der Kohlensäureentwicklung ähnlichen Gasentwicklung erkannt, welche entsteht, wenn man 1 Vol. Glycerin mit 1—2 Volumen concentrirter Schwefelsäure mischt. Diese Reaction hat die Pharmakopöe nicht acceptirt, obgleich sie sehr wohl zum Nachweise einer Verfälschung mit Rohrzucker ausreicht. Hierzu lässt sie Glycerin mit verdünnter Schwefels. abdampfen, vergass aber zu sagen, dass dies im Wasserbade geschehen müsse. Im Sandbade oder über freier Flamme wird die saure Mischung sich am Ende immer schwärzen. Ein reines Glycerin mit 8—10 Proc. Wassergehalt, wie es officinell ist, wird durch reine concentrirte Schwefelsäure, obgleich starke Erhitzung in Folge der Mischung stattfindet, nicht im geringsten gebräunt, die Mischung ist farblos, aber bräunt oder schwärzt sich, wenn Rohrzucker oder Arabisches Gummi gegenwärtig ist oder wenn man sie erhitzt. Zur Erkennung einer Verunreinigung mit Ameisensäure resp. einem Formiat lässt die Pharmakopöe das Glycerin (mit Wasser verdünnt) mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzen. Gegenwärtige Ameisensäure würde eine Reduction u. Abscheidung von (schwärzlichem) Silbermetall verursachen. Da Glycerin an und für sich in der Wärme ammoniakalische Silberlösung reducirt, so hätte sie die Bemerkung „ohne Wärmeanwendung“ oder „während eines halbstündigen Beiseitestellens“ jenem Reactionsmodus beifügen sollen. Bei gewöhnlicher Temperatur giebt reines Glycerin mit der ammoniakalischen Silberlösung keine Reaction, aber schon eine Wärme von 50° Cels. genügt, die Silberabscheidung einzuleiten. Ein Erwärmen ist hier also ganz unstatthaft. Erwähnt sei noch, dass unverdünntes Glycerin mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bei Siedehitze einen schönen Metallspiegel ansetzt. (Ph. C.-H. 14. 233.)

Programm

der

46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden.

§. 1.

Die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte wird nach Beschluss der zu Leipzig vereinigten 45. Versammlung in Wiesbaden und zwar statutenmässig vom 18. bis 24. September abgehalten werden.

§. 2.

Ausländischen Gelehrten ist die Theilnahme an den Versammlungen gestattet und ist ihre Betheiligung an denselben erwünscht.

§. 3.

Die Versammlung besteht aus Mitgliedern und aus Theilnehmern.

Mitglied mit Stimmrecht ist nach den §§. 3 und 4 der Statuten nur der Schriftsteller im naturwissenschaftlichen und ärztlichen Fache; eine Inauguraldissertation berechtigt jedoch noch nicht zur Mitgliedschaft. Theilnehmer ohne Stimmrecht können alle Freunde der Naturwissenschaften sein.

§. 4.

Das Anmeldebureau befindet sich im Taunus-Hotel gegenüber den Bahnhöfen, und ist vom 15. Septbr. an geöffnet. Daselbst haben sich Alle, Mitglieder und Theilnehmer, persönlich zu melden und ihre Legitimationskarten gegen Erlegung von 4 Thlrn. oder 7 Gulden rheinisch in Empfang zu nehmen, insofern sie solche nicht bereits vorher bezogen haben (vergl. „Einladung“).

§. 5.

Auf dem Anmeldebureau wird sich zugleich die Wohnungscommission befinden, um den verehrten Gästen die nöthige Auskunft zu ertheilen. Diejenigen Herren, welche Wohnungen voraus bestellen wollen, werden gebeten, sich deshalb frühzeitig an den Vorsitzenden der Empfangs- und Wohnungscommission, Hrn. Dr. Alefeld, Louisenstr. 33, zu wenden.

§. 6.

Hr. Dr. L. Haas jun. und Hr. Cr. Arnold Pagenstecher waren so gefällig, die Secretariatsgeschäfte zu übernehmen. Ausserdem hatte eine Anzahl von Freunden der Naturwissenschaft und Heilkunde die Güte, zu einem grösseren Comité zusammenzutreten, um die Geschäftsführung bei ihren Arbeiten zu unterstützen. Dieselben tragen als Abzeichen eine schwarz-weiss-rothe Rosette.

§. 7.

Die allgemeinen Sitzungen werden Donnerstag den 18., Montag den 22. und Mittwoch den 24. Septbr. im grossen Saale des Curhauses abgehalten werden. Dieselben beginnen um 9 Uhr Morgens und ist der Eintritt nur gegen Vorzeigung der Legitimationskarte gestattet.

§. 8.

Nur die Mitglieder haben das Recht, in den allgemeinen Sitzungen Vorträge zu halten, welche in der Regel nicht länger als 30 Min. dauern und ein allgemein wissenschaftliches Interesse haben sollen. Die Vorträge müssen spätestens Tags zuvor bei der Geschäftsführung angemeldet sein.

§. 9.

Der erste Geschäftsführer eröffnet die erste allgemeine Sitzung am 18. Septbr. mit der Bewillkommnung der Versammlung. Sodann verliest der zweite Geschäftsführer die Statuten der Gesellschaft, berichtet über etwa eingegangene Druckschriften und Correspondenzen und fordert nach Beendigung der wissenschaftlichen Vorträge die Sectionsführer auf, die Sectionen in die ihnen bestimmten Locale einzuführen.

§. 10.

In der zweiten allgemeinen Sitzung erfolgt die Wahl des Ortes der nächsten Zusammenkunft durch absolute Mehrheit der stimmberechtigten Mitglieder.

§. 11.

In der dritten allgemeinen Sitzung wird nach Beendigung der angekündigten Vorträge die Versammlung durch den ersten Geschäftsführer geschlossen.

§. 12.

Die Bildung der nachfolgenden 18 Sectionen wird vorgeschlagen.

Die bei jeder Section genannten Herren werden die Einführung in die bestimmten Locale übernehmen und bis zur Wahl des Präsidenten und der Secretäre die nöthigen Geschäfte leiten.

§. 13.

Sectionen:

1. Physik und Meteorologie: Oberlehrer Dr. Krebs.
2. Chemie und Pharmacie: Prof. Dr. Fresenius.

3. Agriculturchemie: Prof. Dr. Neubauer.
4. Astronomie und Mathematik: Director Fürstenau.
5. Mineralogie, Geologie und Paläontologie: Landesgeologe Dr. Koch.
6. Zoologie und vergleichende Anatomie: Prof. Dr. Kirschbaum.
7. Botanik, Pflanzenphysiologie, Landwirthschaft und Forstwissenschaft: Direct. Dr. Medicus.
8. Anatomie und Physiologie: Dr. Alefeld.
9. Pathologische Anatomie und allgemeine Pathologie: Dr. E. Fritze.
10. Innere Medicin: Hofrath Dr. Roth.
11. Chirurgie: Dr. F. Hoffmann.
12. Ophthalmologie: Hofrath Dr. Pagenstecher.
13. Ohrenheilkunde: Dr. Arnold Pagenstecher.
14. Gynäkologie und Geburtshülfe: Med.-Rath Jäger.
15. Psychiatrie: Dr. Ricker.
16. Oeffentliche Gesundheitspflege, gerichtl. Medicin und medic. Statistik: Dr. Diesterweg.
17. Anthropologie: Oberst von Cohausen.
18. Geographie: Gymnasial-Oberlehrer Seyberth.

§. 14.

Für die Sitzungen der Sectionen sind zunächst Freitag der 19., Samstag der 20. und Dienstag der 23. von Morgens 8 bis 1 Uhr in Aussicht genommen.

§. 15.

Ein Auskunftsbureau befindet sich im Curhause; auch haben sich sämmtliche hiesige Buchhandlungen erboten, jede gewünschte Auskunft zu ertheilen.

§. 16.

Alle diejenigen Herren, welche Vorträge in den Sectionen zu halten wünschen, werden gebeten, dieselben am Schlusse der vorhergehenden Sectionsversammlung bei den betr. Sectionspräsidenten anzumelden. Letztere aber werden ersucht, Mittheilung hierüber bis 2 Uhr Nachmittags in das Redactionsbureau (Zimmer Nr. 2 im Rathhause) gelangen zu lassen, damit dieselbe in das nächste Tageblatt aufgenommen werden kann.

Die in das Tageblatt aufzunehmenden kurzen Referate über die Vorträge in den Sectionen müssen Seitens der Vortragenden am Schlusse der Sitzungen den Secretären der Sectionen druckfertig, deutlich und nur auf einer Blattseite geschrieben, übergeben werden; anderenfalls kann nur das Thema des Vortrages in das Tageblatt aufgenommen werden.

§. 17.

Zur Bequemlichkeit der Gäste wird ein Zimmer zum Briefschreiben mit den nöthigen Materialien versehen im Curhause geöffnet sein.

§. 18.

Das Tageblatt der Versammlung wird jeden Morgen den Mitgliedern und Theilnehmern am Eingange der betr. Versammlungslocale gratis zugestellt. Dasselbe enthält die Liste der neu aufgenommenen Mitglieder und Theilnehmer, die Anzeige der zu haltenden und Referate über die abgehaltenen Vorträge, Mittheilungen über die für den Tag beabsichtigten Festlichkeiten etc.

§. 19.

Während der Dauer der Versammlung wird im Turnsaale der höheren Bürgerschule eine Ausstellung von naturwissenschaftlichen und medicinischen Instrumenten, Lehrmitteln, Druck- und Bildwerken stattfinden.

§. 20.

Gemeinschaftliche Festmahle werden im grossen Saale des Curhauses nach der ersten u. dritten allgemeinen Sitzung stattfinden.

§. 21.

Den Mitgliedern und Theilnehmern der Versammlung stehen die Conversations- u. Lesezimmer des Curhauses gegen Vorzeigung der Legitimationskarte offen.

§. 22.

Bei allen Versammlungen und Festlichkeiten gelten für Mitglieder und Theilnehmer die Legitimationskarten, beziehungsweise die auf Grund derselben zu erhebenden Beikarten und Damenkarten, welche daher mitzuführen und auf Verlangen vorzuzeigen sind.

Wiesbaden, im Juli 1873.

Die Geschäftsführer der 46. Versamml. deutscher Naturforscher u. Aerzte.

Dr. R. Fresenius. Dr. L. Haas sen.

Tagesordnung

der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte
für den 17. bis 24. September 1873.

Mittwoch den 17:	Abendunterhaltung in den Räumen des Curhauses zur gegenseitigen Begrüssung.
Donnerstag den 18:	Erste allgemeine Sitzung von 9—12½ Uhr. Um 1 Uhr Einführung und Constituirung der Sectionen. 3 Uhr gemeinschaftliches Festmahl im grossen Saale des Curhauses. 8 Uhr Unterhaltungsmusik im Cursaale.
Freitag den 19:	Sectionssitzungen von 8—1 Uhr. Um 1 Uhr Mittagstafel in den verschiedenen Gasthöfen. 3½ Uhr Gartenconcert in den Curhausanlagen. 6½ Uhr Festconcert (Künstlerconcert) im Curhause.
Samstag den 20:	Sectionssitzungen von 8—1 Uhr. Um 1 Uhr Mittagstafel in den verschiedenen Gasthöfen. Nachmittags Gartenconcert in den Curanlagen. 7½ Uhr Festball im Curhause.
Sonntag den 21:	Festfahrt in den Rheingau. Abfahrt per Eisenbahn von Wiesbaden mit Extrazug, von Biebrich per Dampboot. Abends 8 Uhr Abendconcert in den Curanlagen.
Montag den 22:	Zweite allgemeine Sitzung von 9—12½ Uhr. Um 1 Uhr Mittagstafel in den verschiedenen Gasthöfen. 8 Uhr Fest auf dem Neroberge. Abends Feuerwerk vor dem Curhause.
Dienstag den 23:	Sectionssitzungen von 8—1 Uhr. Mittagstafel in den verschiedenen Gasthöfen. Nachmittags Gartenconcert in den Curanlagen. Abends Festtrunk im Curhause, gespendet Seitens der Stadt Wiesbaden; Monstreconcert und bengalische Beleuchtung.
Mittwoch den 24:	Dritte allgemeine Sitzung von 9—12½ Uhr. Um 3 Uhr Festmahl im Curhause. 6½ Uhr Festvorstellung im Theater.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N° 33. **Chemisches Central-Blatt.** 13. August 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über das Chlor und seine Verbindungen, von Berthelot. — Anzeiger.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

A. Winkelmann, Ueber den *Wärmeverbrauch beim Auflösen von Salzen* und die *spec. Wärmen von Salzlösungen.* (Pogg. Ann. **149**. 1.)

W. Müller, Ueber die *Veränderung des Volumens fester Körper in Folge der Bildung chemischer Verbindungen* von demselben Aggregatzustande. (Pogg. Ann. **149**. 33.)

Debus, Ueber *die bei chemischen Reactionen entwickelte Wärme;* Vorlesung, gehalten in d. chem. Ges. z. London. (Chem. N. **27**. 203.)

S. Bottone, *Relation zwischen den Atomgewichten, den spec. Gewichten und den Härten der metallischen Elemente.* (Chem. N. **27**. 215.)

Sprengel, Ueber *explosive Körper.* (Chem. N. **27**. 233.)

3. Anorganische Chemie.

J. Boecke, Ueber verschiedene Methoden der *Ozonbereitung.* Nur trocknes elektrisirtes Sauerstoffgas liefert reines Ozon; die anderen Methoden geben nitröse Dämpfe und wahrscheinlich auch Wasserstoffsuperoxyd etc. (Ber. Ch. Ges. **6**. 439.)

R. Böttger, Ueber eine völlig *gefahrlose Bereitung des Chlorstickstoffs* auf elektrolytischem Wege. Ueber diesen bereits vor mehreren Jahren von dem Vf. bekannt gemachten Versuch berichtet derselbe nochmals, wie folgt: Man fülle eine circa ½ Lit. Wasser fassende kurze und weite Glasschale mit steilem Rande mit einer bei + 35° C. gesättigten Lösung von Salmiak, stelle einen, an seinem unteren Ende mit einer fettfreien Thierblase verschlossenen und gleichfalls mit Salmiak gefüllten kleineren Glascylinder (etwa ein Stück eines gewöhnlichen Petroleumlampen-Cylinders) an der einen Innenseite jener Glasschale, ungefähr ½—1 Zoll tief unter das Niveau der Flüssigkeit. Senkt man nun die in einem Platinblechstreifen ausmündende Kathode einer recht kräftigen, aus mindestens 5 oder 6 Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie in den mit Thierblase unten verschlossenen Cylinder, während man die gleichfalls aus einem ca. 1 Zoll breiten Platinblechstreifen bestehende Anode in schräger, von oben nach unten zu geneigter Lage etwa 1—2 Zoll unterhalb der Thierblase placirt, so sieht man nach und nach, und zwar schon innerhalb weniger Minuten, auf diesem letzteren Platinblechstreifen ganz kleine gelbliche Töpfchen von Chlorstickstoff sich ansetzen und zum Theil an das Niveau der Salmiaklösung in der Glasschale emporsteigen. Hatte man nun vor Schliessung der Batterie die Salmiaklösung in der Glasschale mit einer liniendicken Schicht Terpentinöl übergossen, so sieht man jedes an dem Platinblechstreifen nach aufwärts steigende Chlorstickstoffbläschen sofort bei Berührung des Oels, unter Verpuffung, sich zersetzen, und kann so dem Entstehen, wie dem explosiven Verschwinden dieses interessanten Körpers viertelstundenlang ohne alle Gefahr beiwohnen. (Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1871—1872. 17.)

J. Myers, Ueber die Einwirkung von *Schwefelkalium auf verschiedene Metallsalze.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 440.)

J. B. Hannay, Ueber die *Zirkonerde.* (Chem. News. **27**. 232; Journ. Chem. Soc. [2.] **11**. 703.)

R. Böttger, Ueber eine *praktische Verwendung des vanadinsauren Ammoniaks.* In allen von dem Vf. bis jetzt untersuchten, unter dem Namen „*Bohnerze*“ bekannten Eisensteinen hat derselbe ohne Ausnahme einen Vanadingehalt in variabler Menge nachweisen können und zwar in einer verhältnissmässig grösseren Menge, als dies bisher geschehen, wenn man das betreffende Material in fein gepulvertem Zustande mit einem Gemisch von Salpeter und Aetznatron eine kurze Zeit lang in einem hessischen Schmelztiegel der Rothglühhitze aussetzt. Laugt man die geglühte Masse mit siedendem Wasser aus, versetzt dann das Filtrat vorsichtig so, dass dasselbe eine schwach alkalische Reaction beibehält, mit untersalpetersäurefreier Salpetersäure, so scheidet sich der grösste Theil der ursprünglich im Rohmaterial enthaltenen Thonerde und Kieselsäure ab. Fügt man hierauf zu der abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von salpeters. Baryt, so scheidet sich unlöslicher vanadinsaurer Baryt ab, aus welchem dann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure auf bekannte Weise die Vanadinsäure oder vanadinsaure Salze mit Leichtigkeit zu gewinnen sind. Unter diesen Salzen lässt nun insbesondere das vanadinsaure Ammoniak eine recht nützliche Verwendung zu, auf welche bereits Berzelius aufmerksam gemacht hat, nämlich zur Anfertigung einer ganz vorzüglichen *schwarzen Schreibtinte.* Reibt man 1 Thl. Pyrogallussäure mit 3 Thln. fein gepulvertem und gesiebtem arabischen Gummi und 3 Thln. neutralem vanadinsauren Ammoniak, unter Zusatz einer entsprechenden Menge kalten Regenwassers, in einer Porcellanschale zusammen, so erhält man in kürzester Zeit eine tiefschwarz aus der Feder fliessende Tinte, die nichts zu wünschen übrig lässt. (Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1871—1872. 18.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

J. König u. **J. Kiesow,** Ueber einen *Kohlenwasserstoff in den Pflanzenfetten.* Die Vff. haben aus durch Thierkohle entfärbtem Wiesenheufette einen Kohlenwasserstoff von dem Schmelzp. 65—66° und der Zusammensetzung 84,96 p. c. C u. 15,28 p. c. H isolirt. Da sie überdiess in einer Probe Wiesenheufett Cerotins. nachgewiesen haben, so liegt die Vermuthung nahe, dass dieser Kohlenwasserstoff *Ceroten*, $C_{27}H_{54}$, ist, welches 85,71 p. c. C und 14,29 p. c. H verlangt. Besser noch würde die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt mit einem zur Paraffingruppe gehörigen Kohlenwasserstoffe übereinstimmen, welcher nach der Formel $C_n H_{2n+2}$ (wie $C_{30}H_{62}$) zusammengesetzt ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 500.)

Th. v. Purgold, Ueber d. Einwirkung von *Chloräthyl auf wasserfreie Schwefelsäure.* In Bezug auf seine frühere Mittheilung über diesen Gegenstand (C.-Bl. 1869. 367) giebt Vf. jetzt ausführlichere Mittheilungen. Aus dem Producte der Einwirkung von C_2H_5Cl auf SO_3 isolirte man zuvörderst den a. a. O. beschriebenen Chlorschwefelsäureäther $C_2H_5OSO_2Cl$, und durch Verarbeitung der Waschwässer desselben gewann man ein Barytsalz, welches sich als ein Gemenge von isäthionsaurem und chlorisäthionsaurem Baryt erwies. Hieraus darf man schliessen, dass bei der genannten Einwirkung alle 3 Isomeren: $C_2H_5OSO_2Cl$, $C_2H_4ClSO_2(HO)$ und $C_2H_4(HO)SO_2Cl$ entstehen; die Bildung der beiden ersten erachtet Vf. für bewiesen, auf die dritte wird sogleich näher einzugehen sein. Behandelt man das rohe Product mit Wasser, so geht $C_2H_4ClSO_2HO$ in Lösung, ein Theil aber der beiden Chloranhydride wird zersetzt. Die Gegenwart von $C_2H_5OSO_2OH$ im Waschwasser (entstanden aus dem entsprechenden Chloranhydrid) ist damit bewiesen, dass die Lösung des genannten Barytsalzes beim Abdampfen eine Trübung bildet, dagegen aber diese Erscheinung nicht eintritt, wenn die saure Lösung vorher gekocht wurde, indem dadurch wie bekannt die Aetherschwefelsäure zersetzt wird. Die Anwesenheit von $C_2H_4(OH)SO_2OH$ kann man sich nach drei möglichen Fällen begründet denken: entweder erstens in Folge der Zersetzung von $C_2H_4(OH)SO_2Cl$ durch Wasser; oder zweitens durch Zersetzung von $C_2H_4ClSO_2OH$ durch die kohlensauren Salze während der Neutralisation mittels derselben, oder endlich drittens durch die weitere Einwirkung von SO_3 auf $C_2H_5ClSO_3$ bei der ursprünglichen Reaction. Und eine solche findet in der That statt. Erwärmt man nämlich $C_2H_5ClSO_3$ vorsichtig mit rauchender Schwefelsäure, so entweicht Salzsäure in Menge, und man erhält eine schwarze Flüssigkeit, welche in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit $BaCO_3$ gesättigt, reines isäthionsaures Barium ergiebt. Diese Reaction ist vollständig analog der von Mewes gefundenen Umwandlung von $C_2H_5OSO_2OH$ in $C_2H_4(OH)SO_2OH$ mittels rauchender Schwefelsäure, eine Analogie, welche noch weiter durch den in der citirten Abhandlung des Verfassers über Chlorschwefelsäureäther beschriebenen Versuch begründet wird. Vf. erhielt nämlich beim Schütteln von C_2H_5Cl im zugeschmolzenen Rohre mit einem Ueberschusse von SO_3 eine ölige Flüssigkeit, welche in Wasser vollständig löslich war.

Das aus dieser Lösung dargestellte Kalisalz enthielt der Analyse nach 27,24 K, während die Formel $C_2H_3(OH)(SO_3K)_2$ 27,76 p. c. K fordert. Um sich ferner von der Identität des Chlorschwefelsäureäthers mit dem Chloranhydrid der Aetherschwefelsäure zu überzeugen, stellte Vf. einen Versuch an, um denselben direct aus dem ätherschwefelsauren Kali zu erhalten, und in der That wurde der Versuch durch Erfolg gekrönt. Zerreibt man trocknes ätherschwefelsaures Kalium in einer Porcellanschale mit PCl_5, so erhitzt sich das Gemenge stark, indem es sich halb verflüssigt. Die Reaction wurde auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von ca. 60° zu Ende geführt, der entstandene dicke Brei portionsweise in Eiswasser eingetragen, worin ein $POCl_3$ enthaltendes Oel untersank. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser zur vollständigen Zersetzung des $POCl_3$, und Trocknen des Oels über entwässertem Kupfervitriol, zeigte dasselbe sämmtliche Eigenschaften des bei Einwirkung von SO_3 auf C_2H_5Cl entstehenden Chlorschwefelsäureäthers. Uebrigens erheischt dieser Versuch eine Wiederholung in grösserem Maassstab. — Der Chlorschwefelsäureäther destillirt fast vollständig zwischen 80 u. 96° bei einem Luftdrucke von 6 Linien. Mit Ammoniak reagirt er sehr heftig und giebt wahrscheinlich $C_2H_5OSO_2NH_2$, welcher Körper nicht im reinen Zustande hergestellt werden konnte. (Ber. Chem. Ges. 6. 502.)

V. Meyer, erklärt die Vermuthung von Hübner über die von Meyer u. Dulk erhaltene Verbindung (C.-Bl. 1873. 201) für irrthümlich. Lässt man nämlich eine Mischung von wasserfreiem Chloral und Eisessig über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man Krystalle, welche je nach den Versuchsbedingungen, namentlich der schnelleren oder langsameren Verdunstung, entweder gewöhnliches oder ein *neues isomeres Chloralhydrat* sind. Bei rascher Verdunstung wurde ein schön krystallisirender Körper erhalten, welcher bei 80° schmolz (also 23° höher als Chloralhydrat), und dessen Zusammensetzung genau der des Chloralhydrates entsprach. Bei langsamer Verdunstung wurden Krystalle von niedrigerem Schmelzpunkt (zwischen 60 und 80° bei verschiedenen Versuchen schwankend) in anderen Fällen vollkommen reines gewöhnliches Chloralhydrat (Schmelzp. 57°) erhalten. Es ist hiernach kaum zweifelhaft, dass das neue Chloralhydrat unter gewissen Bedingungen in das gewöhnliche überzugehen vermag. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. — Bezüglich der Verbindung, die nach Meyer u. Dulk aus trocknem salzsäurefreien Chloral und Trimethylamin unter Zischen entsteht, bemerkt Vf., dass dieselbe stickstofffrei ist. Das Trimethylamin kann aus dem Reactionsproduct durch einen Luftstrom unverändert wieder gewonnen werden. Die Analysen des weissen amorphen Reactionsproductes haben noch nicht genügend übereinstimmende Resultate gegeben. Durch Wasser erhält man daraus eine schön krystallisirte Verbindung; durch alkolholhaltigen Aether ein schön krystallisirendes Chloral-Alkoholat, das bei 44—46° schmilzt. (Ber. Chem. Ges. 6. 449.)

G. Münder und **B. Tollens**, Ueber die die β-*Dibrompropionsäure*. Ausführlicher Bericht über Darstellung, Eigenschaften u. Verbindungen der Säure. Es wurden dargestellt: der Methyläther, der Aethyläther, das Kaliumsalz, Ammoniumsalz, Calciumsalz, Strontiumsalz, Bariumsalz, Silbersalz. Um die Säure mit der von Friedel und Machuca aus Brom und Propionsäure erhaltenen Säure zu vergleichen (mit der sie im Schmelzp., 65°, übereinstimmt), wurde aus einer Propionsäure durch Behandlung mit Brom Dibrompropionsäure dargestellt, welche sich indess von der aus Allylalkohol erhaltenen durch die Krystallform unterschied und übrigens den Schmelzpunkt 60—61° zeigte. Demnach unterscheiden die Vff. ihre Säure von der Friedel'schen, indem sie dieselbe β-Dibrompropionsäure und die Friedel'sche α-Dibrompropionsäure nennen. Vgl. übrigens weiter unten die Mittheilung von Philippi u. Tollens (Ann. Chem. Pharm. 167. 222; C.-Bl. 1871. 163, 1872. 625.)

G. Münder u. **B. Tollens**, Ueber *Nebenproducte bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols*. Bei der Darstellung der β-Dibrompropionsäure (s. die vorig. Mitth.) aus Dibrompropylalkohol entstehen als Nebenproducte *Oxalsäure* und *Allyltribromür*. (Ann. Chem. Pharm. 167. 239.)

B. Rathke. *Umwandlung von Nitrokörpern in Sulphonsäuren*. Bei einer Darstellung des von dem Vf. beschriebenen nitroformendisulphons. Kalis $CH(NO_2)(SO_3K)_2$, welches bei Einwirkung von schwefligs. Kali auf Chlorpikrin entsteht (C.-Bl. 1872. 638) fand Krause, als er, um die Ausbeute zu vermehren, längere Zeit im Wasserbade digerirte, dass bei solchem Verfahren im Gegentheil die Menge des Salzes sich erheblich vermindert und dafür ein leichter lösliches und besser krystallisirendes Salz auftritt, welches die Nitrogruppe nicht mehr enthält. Die Analyse ergab dafür die Zusammensetzung des *formentrisulphonsauren* Kalis $CH(SO_3K)_3 + H_2O$. Es wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, dass dieses Salz aus dem nitroformendisulphonsauren Kali entsteht und nicht etwa einer von vorn herein in anderer Richtung verlaufenden Umsetzung des Chlorpikrins seine Entstehung verdankt. In der That wurde das Nitrosalz, mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali 12 Stunden lang auf 180° erhitzt, vollkommen in das formentrisulphons. Salz verwandelt, während gleichzeitig reichliche Mengen von Ammoniak auftraten. Die Säure $CH(SO_3H)_3$ ist nicht neu; sie wurde von Theilkuhl (C.-Bl. 1868. 630), der sie als *Methintrisulphonsäure* bezeichnet, bei Behandlung von methylschwefels. Salz mit rauchender Schwefelsäure erhalten, in einer Reaction also, welche so wenig klar liegt, dass Zweifel über die richtige

Deutung der Analyse kaum als ganz unberechtigt bezeichnet werden könnten. Die Beziehung der Säure zum Chlorpikrin ist dagegen sehr einfach, und ihre Darstellung aus demselben giebt eine wünschenswerthe Bestätigung der Arbeit Theilkuhl's. Die Eigenschaften und der Wassergehalt des Kalisalzes stimmen mit seinen Angaben überein; zu weiterer Bestätigung wurde auch das schwerlösliche Barytsalz dargestellt und verglichen. Die Umwandlung des Salzes $CH(NO_2)(SO_3K)_2$ in das Salz $CH(SO_3K)_3$ hat aber noch ein allgemeineres Interesse; es ist der erste Fall einer Ersetzung von NO_2 durch SO_3K mittels schwefligs. Kalis; eine Ersetzung, welche bisher nur für die Halogene und in einem Falle (Ann. Chem. Pharm. **161.** 147), für den Schwefel beobachtet war. Das austretende Radical NO_2 wird bei dieser Reaction durch die reducirende Wirkung des schwefligs. Kalis vollständig in Ammoniak verwandelt. Es schien dem Vf. von Interesse, zu untersuchen, ob sich diese Reaction auf aromatische Verbindungen ausdehnen lässt. Er erhitzte daher Nitrobenzol mit einer conc. Lösung v. schwefligs. Kali während mehrerer Stunden auf 180°, ohne dass jedoch sein Volumen sich verminderte. Auch als er, die Reduction der Nitrogruppe vorwegnehmend, das Nitrobenzol durch Anilin ersetzte, fand weder mit neutralem noch mit saurem schwefligs. Kali eine Umsetzung und Bildung von Ammoniak statt. Es hat dieses übrigens nichts Auffallendes, denn auch Brombenzol wird von schwefligs. Alkalien nicht angegriffen. (Ann. Chem. Pharm. **167.** 219.)

B. Rathke, Ueber *Chlorschwefelkohlenstoffe* u. über die *Einwirkung von Amiden auf dieselben.* (Ann. Chem. Pharm. **167.** 195. 211; C.-Bl. 1872. 547.)

Werigo und **Okulitsh,** *Zersetzungsproducte des Chloranhydrids der Glycerinsäure.* Das Chloranhydrid der Glycerinsäure, dargestellt durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerinsäure unter Zusatz von Phosphoroxychlorid, geht durch Wasseranziehung in eine Säure über, deren Bleisalz nahezu die Zusammensetzung eines basischen Salzes der Dichlorpropionsäure besitzt, $C_3H_3Cl_2PCO_2 + 2PbHO$. Durch directes Eingiesen des Chloranhydrids in Wasser verläuft die Reaction anders. Die Resultate der Analyse des Bleisalzes stimmen ziemlich gut für ein Säuregemisch $2C_3H_5ClO_3 + C_3H_6O_4$. — Wenn man bei der Darstellung des Chloranhydrids bedeutende Temperaturerhöhung möglichst vermeidet, so giebt das Product beim Eingiessen in Wasser eine vollständig klare Lösung; erhitzt man dagegen das fertige Chloranhydrid allmälig bis auf 150°, so erhält man mit Wasser eine stark saure Substanz von Honigconsistenz (ausserdem noch einige lösliche Zersetzungsproducte), welche durch Barythydrat unter Entstehung von *monochlormilchsaurem Baryt* zersetzt wird. Mit Alkohol giebt das auf 150° erhitzte Chloranhydrid andere Producte. Es wurde eine Säure erhalten mit 1 At. Chlor und 2 At. Sauerstoff im Molekül, deren Barytsalz beim Erhitzen mit Wasser Chlorbarium ausscheidet und in eine chlorfreie Säure, wahrscheinlicher Weise mit 3 At. Sauerstoff im Molekül sich verwandelt. (Ann. Chem. Pharm. **167.** 49.)

A. Geuther und **F. Brockhoff,** Einwirkung einiger *Chloride auf Natriumalkoholat.* 1. *Phosphorpentachlorid* giebt mit Natriumalkoholat Aethylchlorür u. Phosphorsäureäther:

$$PCl_5 + 4C_2H_5ONa = 4NaCl + C_2H_5Cl + PO(OC_2H_5)_3.$$

2. *Perchloräthylen* reagirt nach der Gleichung

$$C\begin{array}{l}CCl_2\\Cl_2\end{array} + C_2H_5ONa = C\begin{array}{l}CCl_2\\Cl(OC_2H_5)\end{array} + NaCl.$$

Die hierbei entstehende Verbindung ist *Trichloräthoxyl-Aethylen.* Es zersetzt sich mit Natriumamalgam unter Mitwirkung von Alkohol noch weiter nach den beiden Gleichungen:

$$C\begin{array}{l}CCl\\Cl(OC_2H_5)\end{array} + C_2H_5ONa = C\begin{array}{l}CCl_2\\(OC_2H_5)_2\end{array} + NaCl$$

$$C\begin{array}{l}CCl_2\\(OC_2H_5)_2\end{array} + C_2H_5OH = C\begin{array}{l}CHCl_2\\(OC_2H_5)_3.\end{array}$$

Das Endproduct dieser Reaction ist *dreibasischer Dichloressigsäureäther.* Dieser geht durch Einwirkung von Wasser in einbasischen Dichloressigsäureäther über, welcher wiederum durch Umsetzung mit Natriumalkoholat zunächst *Diäthylglyoxylsäureäther* liefert, worauf letzterer in *diäthylglyoxylsaures Natron* übergeht. Diese Reactionen erfolgen nach den Gleichungen

$$C\begin{array}{l}CHCl_2\\(OC_2H_5)_3\end{array} + OH_2 = \begin{array}{l}CHCl_2\\CO\\OC_2H_5\end{array} + 2C_2H_5OH \text{ und}$$

$$\begin{array}{l}CHCl_2\\CO\\OC_2H_5\end{array} + 2C_2H_5ONa = \begin{array}{l}CH(OC_2H_5)_2\\CO\\OC_2H_5\end{array} + 2NaCl.$$

$$\begin{array}{l}CH(OC_2H_5)_2\\CO\\OC_2H_5\end{array} + NaOH = \begin{array}{l}CH(OC_2H_5)_2\\CO\\ONa\end{array} + C_2H_5OH.$$

3. *Perchloräthan* geht mit Natriumamalgam zum Theil in Perchloräthylen über, welches dann wieder zur Entstehung der unter 2 genannten Producte führt.

4. *Trichlor-Aethylenchlorid*, C_2HCl_5, durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorid im hellen Tageslichte erhalten, wird durch Natriumamalgam in gleicher Weise zersetzt wie durch alkoholisches Kali, nämlich in *Perchloräthylen*, unter Bildung von Natriumchlorid und Alkohol.

5. *Dichloräthylenchlorid* giebt *Dichloräthoxyl-Aethylen*, $C_4H_6Cl_2O = C\begin{smallmatrix}CHCl\\ Cl(OC_2H_5)\end{smallmatrix}$, dessen Siedep. 128,2° (corr.), spec. Gew. 1,08 bei 10°; eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen, hintennach scharfen Geruche, welche mit Wasser ohne Veränderung gewaschen werden kann. Wird dasselbe aber in schlecht schliessenden Gefässen aufbewahrt, so erleidet es jedenfalls unter Mitwirkung von Feuchtigkeit eine Zersetzung; es wird von Chlorwasserstoffbildung rauchend und giebt beim Erwärmen leicht ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, Chloräthyl, aus. Wird es mit überschüssigem Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen und auf 180° erhitzt, so verschwindet es allmälig. Beim Oeffnen des Rohres entweicht ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas (Chloräthyl) und die Flüssigkeit enthält viel Chlorwasserstoff. Nach dem Eindampfen bleibt ein saurer Syrup zurück. Derselbe wurde in Wasser gelöst, mit Calciumhydroxyd übersättigt u. der überschüssige Kalk mit Kohlensäure entfernt. Es wurde ein in kaltem Wasser nicht leicht lösliches, in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz vom Aussehen u. der Zusammensetzung des glykolsauren Kalkes erhalten. Demnach ist also die durch Einwirkung des Wassers aus dem Dichloräthoxyl-Aethylen bei 180° gebildete Säure *Glykolsäure* und nach der Gleichung

$$C\begin{matrix}CHCl\\ Cl.OC_2H_5\end{matrix} + 2OH_2 = CO\begin{matrix}CH_2OH\\ \\ OH\end{matrix} + ClH + C_2H_5Cl$$

entstanden.

6. *Monochloräthylenchlorid* wirkt auf überschüssiges Natriumalkoholat der Hauptsache nach in der Weise, dass Dichloräthylen, $C_2H_2Cl_2$, gebildet wird, also so, wie eine alkoholische Kalilösung; gleichzeitig entsteht aber immer ausser Natriumchlorid eine kleine Menge des Natriumsalzes einer Kohlenstoffsäure, nämlich der Essigsäure.

7. *Perchlormethan* und Natriumalkoholat geben zwei Verbindungen, über deren Natur sich noch kein näherer Aufschluss geben lässt, ausserdem Kohlensäure. (Journ. pr. Chem. [N. F.] 7. 101.)

H. Debus, Ueber die *Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Oxalsäureäther*. Um zu entscheiden, ob einer von ihm früher (C.-Bl. 1866. 369) ausgesprochenen Ansicht (dass sowohl in den Alkoholen als auch in den Säuren die Anzahl der Wasserreste HO niemals die Zahl der Kohlenstoffatome übersteigt) nicht etwa durch die Existenz der von Friedländer (Jahresber. 1864. 366) angegebenen Glykolinsäure widersprochen werde, hat Vf. schon vor längerer Zeit die Versuche von Friedländer mit Sorgfalt wiederholt, aber so wenig wie Eghis (C.-Bl. 1871. 595) Friedländer's Angaben bestätigt gefunden. Die Einwirkung des Natriumamalgams auf den mit Alkohol verdünnten Oxaläther besteht in erster Linie darin, dass *glykolsaure* und *weinsaure* Salze entstehen. Diesen Vorgang kann man sich in folgender Weise anschaulich machen. Das Natrium trennt sich von dem Quecksilber und bildet mit Alkohol Natriumalkoholat und Wasserstoff:

$$Na_2 + 2C_2H_6O = 2C_2H_5NaO + H_2.$$

Dieser Wasserstoff wird aber nicht entwickelt, sondern wirkt auf den Oxaläther nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Oxaläther}}{H_2 + CO.(C_2H_5O).CO(C_2H_5O)} = \underset{\text{Glyoxyls. Aethyloxyd}}{CO.H.CO(C_2H_5O)} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O}$$

und

$$H_2 + \underset{\text{Glyoxyls. Aethyloxyd.}}{CO.H.CO(C_2H_5O)} + \underset{\text{Glykols. Aethyloxyd.}}{CH_2(HO).CO(C_2H_5O)}$$

Aber diese beiden Wasserstoffatome brauchen sich nicht beide zugleich mit dem glyoxyls. Aethyloxyde zu verbinden, sie können nach einander in das Molekül des letzteren eintreten. Tritt nur eins ein, so hat man

$$CO\,H.CO(C_2H_5O) + H = CH(HO).CO(C_2H_5O)$$

oder ein ungesättigtes Molekül, welches sich mit einem anderen derselben Art im Entstehungszustande zu weinsaurem Aether verbindet:

$$CO.(C_2H_5O).CH.(HO) + CH.(HO).CO.(C_2H_5O) = \underset{\text{weins. Aethyloxyd,}}{C_2H_2(HO)_2.2(CO(C_2H_5O))}$$

welches sich dann nach Zusatz von Wasser in Weinsäure und Alkohol zersetzt. Diese Ableitung des weinsauren Salzes von dem Oxaläther durch die Zwischenbildung von Glyoxyl-

äther findet eine höchst interessante Stütze in den Versuchen von Brunner (C.-Bl. 1871. 33), der, nachdem er die Zusammensetzung der Desoxalsäure festgestellt hatte, zeigte, dass diese aus 3 Mol. Glyoxylsäure und 1 Mol. Wasserstoff sich zusammensetzt. Es will daher scheinen, dass, gleichgültig, ob man mit Natriumamalgam auf reinen oder mit 3 Vol. Alkohol verdünnten Oxaläther wirkt, in beiden Fällen Reduction zu Glyoxyläther stattfindet. Drei Moleküle dieses Aethers werden nun, wenn man mit reinem Oxaläther arbeitet, durch Zufuhr von 1 Mol. Wasserstoff in Desoxaläther übergeführt. Operirt man aber mit verdünntem Oxaläther, dann entsteht aus 2 Mol. Glyoxyläther und 1 Mol. Wasserstoff Weinsäureäther und aus 1 Mol. Glyoxyläther und 1 Mol. Wasserstoff Glykoläther. Erinnert man sich, dass glykolsaure und weinsaure Salze in Pflanzen zusammen gefunden worden sind (v. Gorup-Besanez, Ann. Ch. Pharm. **161**. 229. Erlenmeyer, Heidelberg. Jahrb. 1866. 257), dann gewinnen die obigen Versuche und Betrachtungen eine erhöhte Bedeutung. Gelänge es noch, die Desoxalsäure in den Trauben nachzuweisen, dann könnte man sich über die Bildung dieser Säure in den Pflanzen eine mehr als wahrscheinliche Vorstellung machen. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 109.)

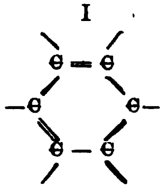
Reihe der aromatischen Körper.

Alph. Rommier, Ueber die *Dinitroderivate der höheren Homologen des Benzols.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **19**. 434.)

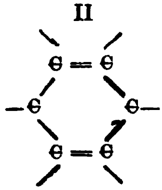
A. Adrieenz, Untersuchungen über *Benzol, Phenol, Monochlor-* und *Monobrombenzol.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 441.)

Aug. Kekulé und **Bruylants,** *Neue Umwandlung des Terpentinöles in Cymol.* Fügt man Jod in kleinen Mengen vorsichtig zu Terpentinöl, erhitzt längere Zeit am Rückflusskühler, destillirt dann ab und wäscht den flüssigeren Theil des Productes mit Kali, so erhält man nicht unbeträchtliche Mengen eines Kohlenwasserstoffes, der den Siedepunkt und Geruch des Cymols besitzt und bei der Oxydation mit Salpetersäure die bei 176° schmelzende Toluylsäure, bei Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure lieferte. Die Vff. machen sich von dieser Reaction vorläufig folgendes Bild. Zunächst addirt sich 1 Mol. Jod zu einem Molekül Terpentinöl, aber das gebildete Dijodid zersetzt sich sofort in Jodwasserstoff und jodirtes Terpentinöl. Bei längerem Erhitzen tritt nochmals Jodwasserstoff aus und es wird Cymol erzeugt. Der freiwerdende Jodwasserstoff scheint sich dabei vorübergehend mit Terpentinöl zu vereinigen und eine Verbindung zu erzeugen, durch deren Zersetzung dann der hochsiedende Kohlenwasserstoff (Colophen?) gebildet wird. Brom wirkt auch in ähnlicher Weise, aber bei Weitem nicht mit der gleichen Leichtigkeit wie das Jod. Die Umwandlung des Terpentinöles in Cymol, welche bekanntlich bereits von Barbier und von Oppenheim in anderer Weise erreicht worden ist, wirft ein eigenthümliches Licht auf die *Constitution des Terpentinöles.* Es darf jetzt wohl als nachgewiesen angesehen werden, dass in dem Terpentinöle sechs Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise gebunden sind wie in dem Benzol. An zwei dieser ringförmig gebundenen Kohlenstoffatome ist dann an das eine Methyl, an das andere Propyl (oder Isopropyl) angelagert; beide offenbar in derselben relativen Stellung wie in dem gewöhnlichen Cymol. Da das Terpentinöl zwei Wasserstoffatome mehr enthält wie das Cymol, so muss weiter angenommen werden, eine doppelte Kohlenstoffbindung komme bei ihm nur zwei Mal vor, während sie in dem aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Kerne der eigentlich aromatischen Substanzen drei Mal vorhanden ist. Fraglich bleibt also nur die relative Stellung dieser beiden doppelten Richtungen. Wollte man das Terpentinöl für ein Hydrocymol im wahren Sinne des Wortes halten, so müssten die doppelten Bindungen in folgender Stellung I angenommen werden. Dann wäre eine durch einfache Reactionen erfolgende Umwandlung in Cymol schwerer zu deuten; denn wenn ein Haloid eine der doppelten Bindungen sprengt und das entstandene Additionsproduct dann 2 Mol. Wasserstoffsäure verliert, so würden entweder zwei Kohlenstoffatome in dreifache Bindung treten, oder es kämen zwei doppelte Bindungen auf dasselbe Kohlenstoffatom. Es erscheint daher wahrscheinlicher, dass der Kohlenstoffkern des Terpentinöles die Structur II besitzt:

I



II



Wenn sich jetzt beispielsweise Jod addirt und dann 2 Mol. Jodwasserstoff austreten, so kommen drei doppelte Bindungen genau in die relative Stellung, wie dies bei dem Benzol und allen aromatischen Kohlenstoffen angenommen wird. (Ber. Chem. Ges. **6**. 437.)

A. P. Flesch, Ueber einige *Schwefelderivate des Cymols*. Bei der durch POTT aufgefundenen Methode zur Darstellung des Cymols durch Destillation von Campher mit Schwefelphosphor werden ausser dem Cymol und Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe auch phenolartige Körper erzeugt, die in Alkalien löslich sind und durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt werden. Dem Vf. stand eine grössere Menge dieser Nebenproducte zur Verfügung und es gelang ihm durch Destillation ein constant siedendes Product von der Formel $C_{10}H_{14}S$ abzuscheiden, welches schon der Formel nach in einer gewissen einfachen Beziehung zu dem Cymol, $C_{10}H_{14}$, und andererseits zum Campher, $C_{10}H_{16}O$, zu stehen schien. Das Verhalten dieses Körpers beweist, dass er den Schwefelwasserstoffrest SH enthält, und deshalb ist es am wahrscheinlichsten, dass er die dem Thiophenol entsprechende homologe Verbindung der Cymolreihe, also *Thiocymol* oder *Cymolsulphhydrat*,

C_6H_5SH	$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\SH\end{cases}$
Thiophenol	Cymol	Thiocymol

ist. Das Cymolsulphhydrat, $C_{10}H_{13}SH$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischt. Es siedet bei 235—236° und zeigt bei 17,5 das spec. Gew. 0,9975. Es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher etwas an Cymol erinnert, aber keine Aehnlichkeit mit den unangenehmen Gerüchen zeigt, durch welche die meisten organischen Schwefelverbindungen charakterisirt sind. Mit einigen Metallen giebt es wohlcharakterisirte, zum Theil sehr schöne Verbindungen, z. B. $(C_{10}H_{13}S)_2Hg, C_{10}H_{13}SAg$. Von jener wurde ein Chlorid, von dieser eine Doppelverbindung mit salpetersaurem Silber dargestellt. — Durch Oxydationsmittel wird das Cymolsulphhydrat zunächst in *Cymoldisulphid*, $(C_{10}H_{13})_2S_2$, umgewandelt, ein gelbliches Oel, welches selbst durch starkes Abkühlen nicht in fester Form erhalten werden konnte. Bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure entsteht eine Sulphosäure, welche 2 Kohlenstoffatome weniger als das Cymolsulphhydrat enthält. Sie hat die Formel $C_6H_3\{CH_3.CO_2H.SO_3H$, d. i. Sulphotoluylsäure. Diese krystallisirt aus conc. wässrigen Lösungen in langen dünnen Prismen, welche Krystallwasser enthalten. Ein Kalisalz von der Formel $C_6H_3.CH_3.CO_2.H.SO_3K + 3H_2O$ krystallisirt aus der mit Kali unvollständig neutralisirten Lösung der Säure sowohl beim Verdunsten als beim Erkalten der hinlänglich conc. Lösung in farblosen, wohlausgebildeten Prismen. Auch ein Bleisalz mit $3H_2O$ wurde als körniges Pulver erhalten. Mit Kalihydrat giebt diese Säure 2 Oxysäuren: *Oxytoluolsäure*, $C_6H_3\{CH_3.CO_2H.OH$, und eine andere Säure, welche wahrscheinlich *Oxyterephtalsäure*, $C_6H_3\{CO_2H.CO_2H.OH$, ist (obwohl ihre Analyse besser mit der Formel der Dioxybenzoësäure übereinstimmt). (Ber. Chem. Ges. **6**. 478.)

C. Graebe, Ueber die *Synthese des Carbazols*. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 125; C.-Bl. 1872. 389. 581.)

E. Schmidt, Ueber *Nitroanthracen und dessen Derivate*. Vf. hat den durch Reduction v. Nitroanthracen erhaltenen, mit dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff (C.-Bl. 1873. 3) genauer untersucht und stellt jetzt alle Merkmale zusammen, welche ihn von dem Anthracen und dem Paraanthracen unterscheiden. Ausserdem hat er verschiedene Derivate desselben dargestellt: Eine Verbindung mit Pikrinsäure, wahrscheinlich im molecularen Verhältnisse, $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$; ein gelbes Nitroproduct $C_{14}H_9(NO_2)$; ein Bromproduct $C_{28}H_{19}Br_3$; ein Chinon von der Formel $C_{14}H_8O_2$ giebt dieser Kohlenwasserstoff mit Chromsäure nur bei sehr sorgfältiger Abkühlung. Dieses ist von dem gewöhnlichen Anthrachinon verschieden, wie seine Eigenschaften und sein Verhalten zeigt. — Mit Bezug auf die Mittheilung von L. PHIPSON (C.-Bl. 1873. 310) macht Vf. bemerklich, dass weder das dort beschriebene Nitroanthracen noch das daraus dargestellte Amidoanthracen identisch mit den von ihm erhaltenen Producten ist. (Ber. Chem. Ges **6**. 494.)

Br. Radziszewski, Ueber die Einwirkung des *Broms auf siedendes Aethylbenzol*. Das Product dieser Einwirkung, der Destillation unterworfen, zersetzt sich vollständig. Bromwasserstoff entwickelt sich dabei sehr reichlich. Das Thermometer bleibt eine gewisse Zeit hindurch constant bei 145—150° C., hierauf steigt es allmälig ohne Unterbrechung bis 190° C. Bei diesem Wärmepunkte bleibt in der Retorte eine schwarze Masse, welche gewöhnlich krystallinisches *Dibromstyrol* enthält. Das Destillat, noch einmal der Destillation unterworfen, verhält sich ganz analog, so dass man auf diese Weise beträchtliche Mengen von Styrol erhalten kann. Vf. hat sich aber überzeugt, dass man fast vollkommen reines, nur etwas gefärbtes *Phenylbromäthyl* leicht und in beliebigen Quantitäten durch Einwirkung eines geringen Ueberschusses von Brom auf bis 140° C. erhitztes Aethylbenzol erhalten kann. Das Product der Einwirkung wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet u. hierauf in eine Kältemischung gegeben, um das Dibromstyrol herauskrystallisiren zu lassen. Die abgegossene Flüssigkeit, aus welcher sich keine Krystalle ausscheiden, ist fast reines Phenylbromäthyl, welches für die meisten Zwecke sich verwenden lässt. Aus dem so dargestellten Körper erhielt Vf. in beträchtlicher Menge *Styrylalkohol*, dessen Eigenschaften

und Verhalten gegen Oxydationsmittel er nächstens näher beschreiben wird. — Bei Anwendung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Aethylbenzol bei 145—150° erhielt man eine krystallinische Verbindung von der Formel $C_8H_8Br_2$. Schmelzp. 68—69°. Im trocknen Zustande zersetzt sich dieser Körper, indem er eine röthliche Färbung annimmt; in feuchtem Zustande (unter Wasser) dagegen, zersetzt er sich selbst unter dem Einflusse des Sonnenlichtes nicht. Mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren bis auf 190° C. erhitzt, giebt er keinen Aldehyd der Phenylessigsäure, nur Bromwasserstoffsäure und das angenehm riechende *Bromstyrol* $C_6H_5—CBr = CH_2$. Dieses Verhalten zeigt auf's Deutlichste, dass der erhaltene Körper mit dem Dibromstyrol, $C_6H_5—CHBr—CH_2Br$, identisch ist. In der Absicht, aus dem Dibromstyrol *Pyrren* zu erhalten, wurde dasselbe durch schwach glühende, mit gebranntem Kalk gefüllte Porcellanröhren geleitet. Man erhielt dabei wesentlich zwei Producte: 1. einen bei 140° C. siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_6. Mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt derselbe einen gelben, mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung einen lichtgrauen Niederschlag. Diese Eigenschaften beweisen zur Genüge seine Identität mit Glaser's *Acetenylbenzol*: $C_6H_5—C \equiv CH$. 2. einen, nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei etwa 119° C. schmelzenden und in Blättchen kystallisirenden Körper, welcher in Benzol gelöst mit Pikrinsäure eine schöne rothe Färbung hervorruft. Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ergab aber keinen rothen Niederschlag, noch Färbung, was die Abwesenheit des Pyrrens zu beweisen scheint. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Phenylbromäthyl mit Aethylbenzol erhielt Vf. den Kohlenwasserstoff $C_6H_5—C_2H_4—C_6H_5—C_2H_5$. Vorläufige Versuche, durch Einwirkung der Hitze Pyrren aus diesem Kohlenwasserstoffe zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos. Auch die Einwirkung von erhitztem Wasser auf Phenylbromäthyl verläuft anders wie auf Chlorbenzyl. (Ber. Chem. Ges. **6**. 492.)

E. Grimaux, hat ebenfalls *Brom* (2 Mol.) *auf siedendes Aethylbenzol* einwirken lassen und dabei $C_6H_5—CHBr—CH_2Br$ in fast theoretischer Menge erhalten. Erhitzt man letzteres mit Wasser zum Sieden, so wird nach und nach alles Brom in Form von Bromwasserstoff eliminirt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 569.)

H. Hübner und **W. Schneider**, Ueber *isomere Dinitrophenole*. Ausführl. Mitth. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 89; C.-Bl. 1872. 165.)

J. Stenhouse, Ueber *Amidoderivate des Orcins*. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 166; C.-Bl. 1873. 228.)

E. Kopp, Ueber *Brasilin* und *Resorcin*. Zur Darstellung des Brasilins wurden die dunkelbraunrothen Krusten benutzt, welche in nicht unbeträchtlichen Quantitäten sich bei der Bereitung und beim Aufbewahren der käuflichen Brasilienholzextracte nach und nach absetzen. Das daraus gewonnene reine Brasilin ist farblos und giebt auch mit ausgekochtem Wasser ungefärbte Lösungen, welche gebeizte Baumwolle nur schlecht färben. Beim Stehen an der Luft nehmen die Lösungen eine gelbe, dann rothgelbe Färbung an und gewinnen dadurch an Färbekraft; aus solchen Lösungen wird es aber immer schwieriger, wieder krystallisirtes Brasilin zu erhalten. Reines Brasilin löst sich in sehr verdünnter Natronlauge mit prachtvoller Carminfarbe; wird eine solche Lösung mit etwas Zinkstaub in einem gut geschlossenen Gefässe auf dem Wasserbad erhitzt, so erfolgt bald eine Reduction, in Folge deren die Flüssigkeit wieder farblos wird. Die farblose Lösung ist eines der empfindlichsten Reagentien auf Sauerstoff; der geringste Luftzutritt bewirkt wieder intensiv carminrothe Färbung. Reines oder unreines Brasilin (Brasilienholz-Extract-Krusten) in einer eisernen oder kupfernen Retorte der trocknen Destillation unterworfen, liefern ziemlich viel aufgeblähte Kohle im Rückstande, und man erhält ein wenig gefärbtes Destillat, welches durch ein nasses Filtrum filtrirt (um etwas theerartige Producte auszuscheiden) und auf dem Wasserbad concentrirt, beim Erkalten sehr schöne, wohl ausgebildete, nur wenig gefärbte Krystalle von *Resorcin* liefert; es ist dies gewiss die einfachste, leichteste und wenigst kostspielige Methode, um Resorcin darzustellen. Die Krystalle in einer Retorte geschmolzen (89—99°) und destillirt (Sdp. 266—267°) liefern ein klares farbloses, stark lichtbrechendes Destillat, welches beim Erkalten zu einer langstrahligen, ganz weissen Masse von reinem Resorcin erstarrt. Eine charakteristische Reaction des Resorcins ist folgende: Die geringste Quantität mit einem Ueberschusse von rauchender Schwefelsäure übergossen, löst sich darin mit orangegelber Färbung auf; diese wird nach u. nach dunkler, dann grünlichblau, grün und geht nach 20—30 Minuten in das prachtvollste Blau über; erwärmt man die blaue Lösung auf 90—100°, so geht das Blau in ebenso schönes Purpurroth über. Die purpurrothe Lösung mit Wasser verdünnt, wird gelbroth, beim Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge intensiv carminroth. Die Flüssigkeit zeigt dabei ausgezeichnete Fluorescenz; bei reflectirtem Lichte erscheint sie ganz trüb und undurchsichtig, wie wenn ein blaurothgelber Körper in grosser Quantität darin suspendirt wäre. Die Formel des wasserfreien Brasilins kann durch $C_{22}H_{18}O_7$ ausgedrückt werden; es würde dann folgende Beziehung zwischen Brasilin, Hämatoxylin und Resorcin bestehen:

$$\underset{\text{Brasilin.}}{C_{22}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hämatoxylin.}}{C_{16}H_{14}O_6} + \underset{\text{Resorcin.}}{C_6H_6O_2}.$$

(Ber. Chem. Ges. **6**. 447.)

J. D. Boeke, Einwirkung von *Ozon auf Pyrogallol.* Wenn man Ozon längere Zeit auf Progallol einwirken läst, so verschwindet die Anfangs erzeugte dunkle Färbung allmälig und geht zuletzt in Rothgelb bis Gelb über. Hierbei wird ausser Kohlensäure und flüchtigen fetten Säuren eine krystallisirbare Säure gebildet. Doch bedarf es sehr langer Zeit bis zur Vollendung der Oxydation. Das Barytsalz wurde analysirt und ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_6H_4BaO_7$ nahezu übereinstimmten, so dass sich für die Säure die Formel $C_6H_6H_7$ ergiebt, womit auch die Analyse derselben übereinstimmt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 486.)

W. H. Deering. Ueber das sogenannte *pyrogallussaure Bleioxyd.* (Chem. N. **27**. 233.)

Ad. Baeyer, Ueber die *Mellithsäure.* 2. Abhandlung. Fortstzg. von C.-Bl. 1870. **264**. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 525; C.-Bl. 1871. 813.)

H. A. Kullhem, Ueber die Einwirkung von *Natriumamalgam auf Dinitrohephtylsäure* (vgl. C.-Bl. 1872. 829). Hierdurch entsteht eine neue Säure, welche schön farblose Krystalle bildet, sich leicht in Wasser, ebenso in Alkohol und Aether löst. Schmelzpunkt 115—116°. Formel $C_8H_{11}(NO_2)O_2$. Dargestellt wurden das Natrium-, Barium- und Silbersalz. (Ann. Pharm. **167**. 45.)

O. Witt, *Darstellung von α-Naphtoësäure* nach der Merz'schen Methode. Vf. hat auf Vorschlag von Kopp an Stelle des Cyankaliums mit Vortheil getrocknetes gelbes Blutlaugensalz angewendet und dabei neben grösserer Ausbeute auch sogleich reineres Naphtonitril erhalten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 448.)

H. Hübner u. **Douglas Williams,** Ueber die *Natur einer Sulpho- und Sulphonitrodibrombenzolsäure.* (Ann. Chem. Pharm. **167**. 626.)

P. Weselsky, Ueber eine *neue Säure aus der Aloë.* (Ann. Chem. Pharm. **167**. 65; C.-Bl. 1872. 266.)

L. Sesemann, Ueber *quadrimethylirtes Anilin.* Die Verfasserin hat ein aus einer Theerfarbenfabrik stammendes Product untersucht, welches nach gehöriger Reinigung die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N$ hatte. Es besass das Verhalten einer Base u. gab krystallisirende Salze. Der wenig löslichen Platinverbindung entspricht die Formel $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$; beim Erhitzen mit Bromäthyl entsteht ein durch alkalische Lauge nicht verändertes Bromür, $C_{12}H_{20}NBr$, d. Köper ist daher eine Nitrilbase, $N\{[C_6H_3(CH_3)_2].CH_3.CH_3$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 446.)

E. Girard, Ueber *Derivate des Pseudotoluidins:* Dipseudotolylsulphocarbamid, Dipseudotolylcarbamid, Tripseudotolyl-Guanidin, Pseudotolylsenföl. (Ber. Chem. Ges. **6**. 444.)

R. Bindschedler, *Trennung von Toluidin und Pseudotoluidin.* Man löst in 25 Lit. kochendem Wasser 2500 Grm. Oxalsäure, setzt 6 Lit. conc. Salzsäure (20°) zu und giesst langsam 10 Kil. käufliches Toluidin ein, erhitzt nochmals zum Kochen und lässt unter beständigem Umrühren auf 60° erkalten und filtrirt rasch den krystallinischen Niederschlag ab. Der Niederschlag gepresst und mit etwas Wasser gewaschen, giebt durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation krystallisirtes Toluidin (Schmelzp. 45°). Zu dem erkalteten Filtrat setzt man unter Umrühren weitere 2 Kil. Oxalsäure, wodurch der krystallinische Niederschlag vermehrt wird; derselbe besteht aus einem Gemisch von oxals. Toluidin und oxals. Pseudotoluidin; als sehr toluidinreich dient er bei einer neuen Operation für Darstellung von Toluidin. Ist die Flüssigkeit vollständig erkaltet, so wird nach heftigem Umrühren eine Probe derselben filtrirt. Giebt diese auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Oxalsäurelösung beim Schütteln durchaus keine Abscheidung mehr, so wird die ganze Menge der Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge destillirt und das vom Wasser abgehobene ölige Destillat rectificirt. Das so erhaltene technisch reine Pseudotoluidin kann nur Spuren von Anilin und höchstens sehr geringe Mengen von Toluidin enthalten, da selbst bei Acetylisirung grösserer Quantitäten keine Ausscheidung von Acettoluidin erfolgt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 448.)

M. Gerber, Ueber das *Ditolylamin.* Dieses wurde durch Erhitzen von Toluidin mit Toluidin-Chlorhydrat dargestellt; es bildet lange weisse Nadeln, welche bei ca. 79° schmelzen. Vor der Hand wurden unter Anwendung von Ditolylamin und der Säurechloride das Acetyl- und das Benzoylditolylamin dargestellt; beide Körper krystallisiren leicht in prismatischen Formen; die Acetylverbindung schmilzt bei 85°, die Benzoylverbindung bei 125°. (Ber. Chem. Ges. **6**. 446.)

F. Grimm, Ueber das *Phtalein des Hydrochinons und Chinizarin.* Beim Erwärmen von Hydrochinon und Phtalsäure mit conc. Schwefelsäure auf 180—140° entstehen zwei Körper: 1. *das Phtalein des Hydrochinons*, $C_{20}H_{12}O_5 = C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 - 2H_2O$, rein weiss; Schmelzp. 232—234° (unc.) leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure; aus heissem Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln, bei starker Verdünnung mit Wasser dagegen in perlmutterglänzenden Blättchen mit 1 Mol. Wasser krystallisirend; giebt mit conc. Schwefelsäure eine Lösung von ziegelrother Farbe, mit Kalilauge violette Färbung. Ein Acetylderivat $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ wurde dargestellt. — 2. *Chinizarin*, ein Isomeres des Ali-

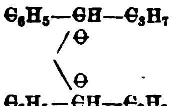
zarins, $C_{14}H_8O_4 = C_8H_4O_3 + C_6H_6O_2 - H_2O$; krystallisirt aus Aether in gelbrothen Blättchen, aus Benzin und Alkohol in tief rothen Nadeln; die Lösungen in Aether und Schwefelsäure fluoresciren grüngelb. Das Chinizarin sublimirt in heller oder dunkler gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt 194—195° (uncorr.), giebt mit Alkalien blaue Lösungen, mit Thonerde einen rothen Lack. Das Chinizarin leitet sich vom Anthracen in derselben Weise ab, wie das Alizarin, und ist nur durch eine Stellungsdifferenz von diesem verschieden. Vgl. das Original. (Ber. Chem. Ges. **6**. 506.)

Br. Radziszewski, Ueber die chemische Natur des *Desoxybenzoins* u. verwandter Körper. Vf. unterwarf in der Voraussetzung, dass das Desoxybenzoin ein Keton sei (wofür auch sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff spricht), ein Gemisch von benzoësaurem und phenylessigsaurem Kalk der trocknen Destillation. Aus dem gemischten Producte liess sich in der That eine krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{14}H_{12}O$ darstellen, welche nach ihrer Entstehung *Benzoylbenzylketon* ist und alle Eigenschaften des Desoxybenzoyls besitzt. Hiernach stellt Vf. folgende Structurformeln für die Verbindungen Benzoin, Hydrobenzoin, Desoxybenzoin und Benzil auf:

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
|	|	|	|
$CH(OH)$	$CH(OH)$	CH_2	CO
|	|	|	|
CO	$CH(OH)$	CO	CO
|	|	|	|
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
Benzoin.	Hydrobenzoin.	Desoxybenzoin.	Benzil.

(Ber. Chem. Ges. **6**. 489.)

E. Schmidt u. **E. Fieburg**, Ueber das *Propylphenylketon*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$. Dieses erhält man (neben Benzol, Butyron, Benzophenon etc.) durch trockne Destillation eines Gemenges von benzoës. und butters. Calcium. Es bildet eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke. Sdp. 220—222°; spec. G. 0,990 bei 15°. In Wasser nur sehr wenig löslich, leicht in Alkohol, Aether und anderen Lösungsmitteln; giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien keine Verbindungen und durch Oxydation mit Chromsäuremischung als Hauptproducte Benzoësäure und Propionsäure, daneben auch etwas Essigsäure und Kohlensäure. Bei Behandlung in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erhielt man 2 Körper, einen festen und einen flüssigen; ersterer ergab sich als das *Pinakon des Propylphenylketons*.



Es krystallisirt aus Alkohol und namentlich gut aus Aceton in oft zolllangen spiessigen Nadeln, die bei 64° schmelzen. Aus der Flüssigkeit wird sich wohl der betreffende Pseudobutylphenylalkohol isoliren lassen. (Ber. Chem. Ges **6**. 498.)

V. Merz und **Kollarits**, *Darstellung neuer Ketone*. Vorläufig wird notirt, dass die Vff. das *Tolylphenylketon* und zwei isomere Dinaphtylketone dargestellt haben. (Ber. Chem. Ges. **6**. 446.)

S. E. Phillips, Ueber die *Constitution des Amygdalins*. (Chem. N. **27**. 200.)

F. C. E. van Embden, Ueber die *Oxydation von Allantoin mittels Ferridcyankalium* bei Gegenwart von Kalilauge. Bei dieser Einwirkung entsteht eine Säure, $C_4N_3H_5O_4$, *Allantoxinsäure;* dieselbe Säure entsteht auch, wenn Allantoinsäure, $C_4N_4H_8O_4$, derselben Oxydation ausgesetzt wird. Ihre Bildung aus Allantoin kann durch die Gleichung

$$C_4N_4H_6O_3 + O = C_4N_3H_5O_4 + NH_3$$

ausgedrückt werden. Die Säure ist zweibasisch und zersetzt sich in freiem Zustande, auch bei gewöhnlicher Temperatur, leicht unter Bildung von Kohlensäure. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 39.)

J. D. Boeke, *Entziehung von Stickstoff an Alkaloiden*. Eine Mittheilung von Hlasiwetz über Versuche von Weidel (C.-Bl. 1873. 167) veranlasst den Vf. schon jetzt die vorläufige Mittheilung zu machen, dass es ihm ebenfalls gelungen ist, aus dem Chinin durch Erhitzen mit gepulvertem Zinknatrium u. überschüssigem Zinkstaub eine stickstofffreie, angenehm nach Kümmelöl riechende Flüssigkeit zu erzeugen. Auch Cinchonin verhielt sich ähnlich. (Ber. Chem. Ges. **6**. 488.)

H. Schiff, Ueber die *Synthese des Coniins*. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 88; C.-Bl. 1872. 229.)

Untersuchungen über das Chlor und seine Verbindungen,

von

Berthelot.

Die folgenden Versuche sollen zeigen, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, wenn man das Chlor bei thermochemischen Versuchen zur Einwirkung bringt.

1. *Einwirkung von Chlor auf Wasser.* Vf. hat die Wärmemenge gemessen, welche entwickelt wird, wenn sich Chlor in Wasser löst. Er wendete 600 Grm. destillirtes Wasser an, welches in einem mit Gasleitungsröhren und Thermometer versehenen Glaskolben enthalten war und in das Calorimeter gebracht wurde. Durch Wägung des Kolbens erfuhr man bis auf 1 Mgrm. genau die Menge des absorbirten Chlors, u. die Aenderungen des Thermometerstandes im Calorimeter gestatten, die dabei entwickelte Wärmemenge zu berechnen. Folgendes sind die Resultate einer ersten Versuchsreihe, ausgeführt mit 4 verschiedenen Wassermengen:

Gewicht des gelösten Chlors.	Entwickelte Wärme f. 35,5 Grm. Chlor.
3,053 Grm.	1,64 Cal.
3,066 „	2,15 „
3,759 „	1,79 „
1,022 „	1,56 „

Da diese Resultate wenig übereinstimmend waren, so wiederholte sie Vf., indem er verschiedene Mengen Chlor nach einander zur Auflösung brachte:

	Gewicht des Chlors.	Entw. Wärme f. 35,5 Grm. Chlor.
1. Portion . .	0,661 Grm.	+ 3,18 Cal.
2. „ . .	1,248 „	+ 3,47 „
3. „ . .	1,164 „	+ 3,14 „
4. „ . .	0,705 „	+ 3,77 „
5. „ . .	0,346 „	+ 3,75 „
Summa	4,124 Grm.	+ 3,41 Cal.

Diese zweite Reihe giebt doppelt so grosse Zahlen als die erste. Die Flüssigkeit war übrigens weit stärker gefärbt und ihr Geruch viel angreifender als der des gasförmigen Chlors, kurz sie zeigte die Eigenschaften einer Lösung, welche eine Sauerstoffsäure des Chlors enthält.

Vf. schrieb diese Wirkung zuerst dem Einflusse des Lichtes zu, obgleich seine Apparate nicht im directen Sonnenlichte gestanden hatten; allein die folgenden Versuche, welche um 9 Uhr Abends und beim Lichte einer gewöhnlichen Kerze ausgeführt wurden, zeigen dieselben Verschiedenheiten:

	Gewicht des Chlors.	Entw. Wärme f. 35,5 Grm. Chlor.
1. Portion . .	1,060 Grm.	+ 1,67 Cal.
2. „ . .	1,638 „	+ 3,04 „
Summa	2,698 Grm.	+ 2,51 Cal.

Diese eigenthümlichen Resultate lassen sich auf mehrerlei Weise erklären: Das Chlor kann in zwei verschiedenen isomeren Zuständen existiren; es kann ferner das Wasser zersetzen, während es sich löst, und zwar in ungleichem Grade, je nach den Versuchs-Bedingungen.

Die Existenz zweier isomeren Zustände bildete zuerst den Gegenstand der Aufmerksamkeit des Vf's. Um darüber Aufschluss zu erhalten, liess er zuerst gasförmiges Chlor, ohne irgend etwas an den Apparaten zu ändern, successive auf Wasser und auf eine verdünnte Kalilösung wirken, indem er die in beiden Fällen entwickelte Wärme mass. Das Chlor ($Cl = 35,5$ Grm.), dessen Auflösung im Wasser + 1,79 entwickelte, gab mit Kali + 12,68; eine andere Probe lieferte mit Wasser

+ 3,41 und mit Kali 12,66. Die beiden Chlore sind also in gasförmigem Zustande identisch. Ihre Verschiedenheit zeigt sich erst beim Acte der Auflösung in Wasser. Dies wird auch durch die Reaction von frisch bereitetem Chlorwasser auf Alkalien bestätigt. Eine solche hat zwischen + 10,13 und + 11,2 schwankende Wärmemengen entwickelt, nach einigen Tagen der Aufbewahrung erhielt man andere Resultate, welche auf eine langsame Veränderung hindeuten.

Alle diese Thatsachen lassen sich durch chlorometrische Versuche bestätigen. Ein Chlorwasser, welches 1,853 Chlor (gewogen) enthielt und mit Kali + 11,2 Cal. (für Cl) entwickelte, gab ein Hypochlorit, bei dessen Bestimmung man 1,864 Grm. Chlor erhielt, eine Zahl, welche mit der durch Wägung gefundenen übereinstimmt. Ein anderes Chlorwasser dagegen, welches 3,14 (gewogen) Chlor enthielt, gab in Wasser gelöst + 2,5 Cal. (für Cl) und dann mit Kali + 10,13 Cal., während sich beim Titriren der Hypochloritlösung 2,82 Grm. fanden: ein Zehntel hatte also höhere Oxyde gebildet. Die eigentliche Auflösungswärme des Chlors, aus denjenigen Zahlen berechnet, welche mit dem ersten Chlorwasser erhalten wurden, ist demnach 12,7—112 = 1,5, was mit den kleineren direct gefundenen Werthen übereinstimmt Die Zahl + 2,4, welche Thomsen angiebt (C.-Bl. 1873. 473), erscheint daher ungenau, wie auch alle Zahlenwerthe, welche er für die Reactionen des aufgelösten Chlors giebt; der Irrthum, welcher ungefähr eine Calorie beträgt, wächst proportional mit der oft beträchtlichen Zahl von Chloräquivalenten, welche bei den Reactionen zur Anwendung kommen. Chlorwasser darf übrigens zu thermischen Messungen gar nicht benutzt werden, weil es keine homogene Substanz und nicht unveränderlich ist.

Bald ist das Chlor in dem Wasser einfach gelöst, bald hat es zugleich eine wirkliche chemische Wirkung geäussert, welche sich zugleich auf den Wasserstoff und den Sauerstoff des Wassers erstreckt. Die Zersetzung des Wassers durch das Chlor würde exothermisch sein, wenn sie mit der Entwicklung freien Sauerstoffs endigte:

$$Cl + HO = HCl + O \text{ entwickeln ungefähr } + 5 \text{ Cal.}$$

Die zur Ueberführung dieses Sauerstoffs in Chloroxyde (alles detonirende Körper, d. h. solche, welche mit Wärmeabsorption entstehen) nothwendige Energie ist also vorhanden. Es genügt eine kleine Menge eines fremden Körpers, um das exothermische System zweier gleichzeitiger Reactionen zu bilden, welche Chlorwasserstoffsäure und Oxyde des Chlors auf Kosten des Wassers und des freien Chlors geben. Dieser fremde provocirende Körper, vielleicht durch eine Spur unterchloriger Säure gebildet, giebt dem Chlor, in dem er enthalten ist, die täuschenden Eigenschaften eines mit dem gewöhnlichen Chlor isomeren Elementes.

Wir werden ähnlichen Verhältnissen bei der Einwirkung des Chlors auf die Metalloxydulsalze begegnen.

2. *Einwirkung von Chlor auf Quecksilberchlorür.* Nichts scheint einfacher als die Reaction

$$Hg_2Cl + Cl = 2\,HgCl,$$

allein wenn sie bei Gegenwart von Wasser erfolgt, so zeigen die thermischen Messungen unvorhergesehene Complicationen an, indem das Wasser mit in die Reaction hineingezogen und durch das Chlor angegriffen wird, welches einige Zeit lang in ihm gelöst bleibt, bevor es auf das Quecksilbersalz wirkt. Nachdem Vf. diese Erscheinung erkannt hatte, wendete er zu derselben Chlorwasser an, welches in demselben Momente bereitet und dessen Wärmetönung bei der Darstellung bestimmt war. Es wurde ein bestimmtes Gewicht Quecksilberchlorür (5 od. 10 Grm.), mit einem grossen Ueberschusse von gelöstem Chlor behandelt. Wenn man gleiche Aequivalente anwendet, so geht die Reaction ausserordentlich langsam zu Ende.

Folgendes sind die Resultate, bezogen auf Hg_2Cl = 235,5 Grm.:

Wärme, entw. durch Einw. von Chlorw. auf das Salz.		Wärme, entw. durch die vorhergegangene Lös. des Chlors in Wasser.	Summe.	
29,93	+	1,64	22,57	
17,92	+	2,15	20,07	
16,90	+	3,41	20,31	Hg_2Cl in 2 Portionen nach einander
16,30	+	3,41	20,71	zu derselben Flüssigkeit gesetzt.
17,23			„	Wässrige Lösung, bereitet mit demselben Chlor und gleichzeitig.
18,35	+	2,51	20,86	Versuch in der Nacht ausgeführt.
18,25			„	Chlorw., unmittelbar vorher bereitet.
21,84			„	Chlorw., n. 2-stünd. Aufbewahrung.
22,81			„	Chlorw., nach mehrtäg. Aufbew.

Ein Aequivalent Quecksilberchlorür entwickelt also, indem es sich in Chlorwasser löst, Wärmemengen, welche zwischen + 16,3 und + 22,8 schwanken, also zwischen beträchtlich weiteren Grenzen, als welche für die Lösung des Chlors in Wasser (+ 1,5 bis + 3,8) beobachtet wurden. Selbst wenn man der bei dieser letzteren Reaction entwickelten Wärme Rechnung trägt, sind die Grenzen der Schwankungen immer noch + 20 u. + 22,6 Cal. Die Natur und Grösse dieser Abweichungen zeigen, dass das Wasser in beträchtlicher Menge mit in die Reaction gezogen wird und zu einer Wärmeentwicklung Veranlassung giebt, welche sich zu der der Hauptreaction addirt.

3. *Einwirkung von Chlor auf Zinnchlorür.* Vf. wendete frisch bereitetes Zinnchlorür $SnCl + 2HO$ in schönen glänzenden Nadeln an und löste es in seinem 18fachen Gewichte reinen Wassers (28,1 Grm. + 500 Grm.), wodurch — 2,58 Cal. absorbirt wurden. Ein geringer weisser Niederschlag von Oxychlorür entstand; derselbe verschwand nach Hinzufügung von $^1/_5$ Aequ. HCl (1 Aequ. = 2 Lit.) und entwickelte + 0,03 Cal. Die filtrirte Zinnchlorürlösung, ohne Hinzufügung von Salzsäure, wurde dann mit 2 Vol. Wasser verdünnt und entwickelte + 0,20. Diese letztere Flüssigkeit wurde mit gasförmigem Chlor behandelt:

1. Portion 0,850 Grm. Chlor entwickeln + 36,5 Cal. (Cl = 35,5 Grm.)
2. „ 1,482 „ „ + 39,6 „

Zur vollständigen Sättigung würden + 3,55 Grm. nöthig gewesen sein.

Die entwickelte Wärme wächst also mit der Menge des Chlors. Diese Variationen sind nicht etwa durch die Bildung eines intermediären Chlorürs bedingt, denn SnCl (1 Aeq. = 2 Lit.) + $Sn Cl_2$ (1 Aeq. = 2 Lit.) absorbiren —0,03.

Die durch Einwirkung von Chlor auf Zinnchlorür erhaltene Flüssigkeit zeigt von Anfang an den Geruch nach unterchloriger Säure, woraus sich die Erscheinung erklärt. Zuerst nämlich theilt sich das Chlor zwischen dem Zinnchlorür und dem Wasser, indem der Angriff des Wassers weniger Wärme entwickelt als der des Chlorürs. Um es genau auszudrücken: Die zersetzende Wirkung des Wassers auf die Metallsalze strebt dieselben in Säuren und einbasische Salze zu zerlegen, wie dies Vf. früher durch die Beobachtungen an Eisen- und Zinnsalzen dargethan hat. Das Chlor greift die in der Lösung vorhandene Base an und bildet ein Hypochlorit oder ein ähnliches Salz. Diese Oxyde des Chlors, in den ersten Momenten der Reaction gebildet, machen sich durch die Verminderung der Wärme bemerklich, die von einem gegebenen Gewichte Chlor entwickelt wird; mit der Zeit verschwinden sie u. rufen denselben Endzustand hervor, nämlich Zinnchlorid; aber diese zweite Reaction, welche dem Maximum der Wärme entspricht, verläuft zu langsam, um durch das Thermometer angezeigt werden zu können.

Diese Erklärung lässt sich bestätigen, indem man den Versuch bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure ausführt; letztere widersetzt sich der Bildung eines ba-

sischen Salzes und man muss deshalb eine dem Gewichte des absorbirten Chlors proportionale Wärmeentwickelung erhalten. Der Versuch hat Folgendes ergeben:

SnCl,2HO, in dem 18fachen Gewichte verdünnter Salzsäure (HCl = 2 Lit.) gelöst, absorbirt —3,03.

Diese Flüssigkeit, mit ihrem doppelten Volumen derselben Salzsäure verdünnt, entwickelt +0,10. Darauf wurde sie successive mit gasförmigem Chlor behandelt.

1. Portion des absorbirten Chlors	1,000 Grm.	entw.	+39,5 Cal.	(für Cl=35,5 Grm.)
2. „ „ „ „	1,300 „	„	+39,2 „	
3. „ „ „ „	0,939 „	„	+39,2 „	
Summe	3,239 Grm.		+39,3 Cal.	

Die Flüssigkeit würde 3,55 Grm. verlangt haben, um gesättigt zu sein. Diese Zahl entspricht der folgenden Reaction:

$$\text{SnCl (in HCl gelöst)} + \text{Cl (Gas)} = \text{SnCl}_2 \text{ (in HCl gelöst)}.$$

Thomsen hat dafür den Werth +36,9 gegeben (a. a. O.), welcher dem Vf. um ungefähr +2,4 unrichtig erscheint u. welcher sich nur auf eine unvollkommene Reaction in reinem Wasser beziehen kann. Diese ungenaue Zahl kann wohl zu einem entsprechenden Irrthume in Bezug auf das Permanganat Veranlassung geben: Die überschüssige Wärme, durch den Sauerstoff, welchen dieser Körper liefert, auf den freien Sauerstoff übertragen, ist nach Thomsen = +7,6; wenn dieser thermische Ueberschuss mittels des Chlorzinns nach den von Thomsen gegebenen Tafeln berechnet wird, so reducirt er sich auf +5,2, was nahe an +4,7 ist, welche Zahl Vf. selbst gefunden hat. Dieser Irrthum erstreckt sich auch auf die Zahlen für die unterchlorige Säure, Chromsäure etc.

4. *Einwirkung von Chlor auf schwefelsaures Eisenoxydul.* Gasförmiges Chlor auf schwefelsaures Eisenoxydul: I. SO_4Fe (1 Aeq. = 2 Lit.)

1. Portion Chlor	1,685 Grm.	entwickeln	+20,45 Cal.	für 35,5 Grm. Chlor.
2. „ „	1,743 „	„	+21,94 „	
3. „ „	1,232 „	„	+23,87 „	
	4,660 Grm.		+22,05 Cal.	

Die vollständige Sättigung würde 5,32 Grm. Chlor verlangen.

II. SO_4Fe (1 Aeq. = 6 Lit.). Die beinahe vollständige Lösung entwickelt +22,34 Cal.

III. SO_4Fe (1 Aeq. = 2 Lit.) + $2SO_4H$ (1 Aeq. = 1 Lit.).

1. Port. Chlor	1,174 Grm.	entwickeln	+ 26,94 Cal.	für 35,5 Grm. Chlor,
2. „ „	1,146 „	„	+ 26,34 „	
	2,320 Grm.		+26,65 Cal.	

Die vollständige Sättigung würde 2,65 Grm. Chlor verlangen.

IV. SO_4Fe (1 Aeq. = 2 Lit.) + $4SO_4H$ (1 Aeq. = 1 Lit.)

Absorbirtes Chlor 1,271 Grm. (Sättigung zu zwei Drittel) +27,39 Cal.

Die Resultate schwanken hier zwischen +20,4 und 27,4, d. h. zwischen viel weiteren Grenzen als beim Zinnchlorür. Ausserdem zeigt das Thermometer, dass die Reactionen noch mehrere Minuten lang fortdauern, nachdem der Chlorstrom unterbrochen ist: der Geruch nach Säuren des Chlors ist während einer halben Stunde u. noch länger bemerklich, besonders bei den fast mit Chlor gesättigten Lösungen, selbst bei überschüssiger Säure; zuletzt aber hört er vollständig auf. Alle diese Zahlen sind daher sehr unzuverlässig. Zwei Umstände wirken hiermit: Die Zersetzung des Wassers und die wechselseitigen Einwirkungen der Salze und Säuren, welche in der Lösung vorhanden sind.

Um die letzteren Erscheinungen im Einzelnen zu übersehen, führte Vf. folgende Bestimmungen aus:*

SO_4Fe + 5 Vol. Wasser	—0,03	SO_4fe + 4 Vol. Wasser	+0,10
„ + SO_4H	—0,31	„ + SO_4H	+0,46
„ + $5SO_4H$	—0,45	„ + $3SO_4H$	+0,52
SO_4Mn + SO_4H	—0,45	SO_4K + 5 Vol. Wasser	—0,11
„ + $5SO_4H$	—0,65	„ + SO_4H	—1,04
		„ + $5SO_4H$	—1,50

					Summe der getrennten Wirkungen d. Säure.
SO_4Fe+SO_4fe	—0,10	(SO_4Fe+SO_4fe)	$+4SO_4H$ + 0,31	Cal.	+0,11
„ $+SO_4Mn$	+0,01	(SO_4Fe+SO_4Mn)	$+4SO_4H$ — 1,05	„	—1,05
„ $+SO_4K$	—0,05	(SO_4Fe+SO_4K)	$+4SO_4H$ — 1,36	„	—1,85
SO_4fe+SO_4K	—0,40	(SO_4fe+SO_3K)	$+4SO_4H$ — 0,145	„	—0,87

Man sieht, dass die Wirkung der Säure auf ein Gemenge von Eisensalzen eine ganz andere ist, als die Summe der Wirkungen der Säure auf jedes Salz allein. Dies ergiebt sich auch aus dem Folgenden:

$SO_4Fe+HCl$	—1,21	$SO_4fe+HCl$	+0,26	SO_4K+HCl	—1,92
$3SO_4Fe+HCl$	—2,05	$3SO_4fe+HCl$	+0,76	$3SO_4K+HCl$	—3,5.

		Summe der getrennten Wirkungen der Säure.
$(SO_4Fe + SO_4K) + 2HCl$	—2,54	—3,13
$3(SO_4Fe + SO_4K) + 2HCl$	—4,20	—5,5
$(SO_4fe + SO_4K) + 2HCl$	—1,07	—1,66
$3(SO_4fe + SO_4K) + 2HCl$	—1,78	—2,7
$2(SO_4Fe + 3SO_4H) + HCl$	—0,54	—1,6
$2(SO_4fe + 3SO_4H) + HCl$	—0,23	+0,5.

Es ist hier nicht der Ort, diese Erscheinungen zu discutiren, welche von den Gleichgewichtszuständen der aufgelösten Salze u. besonders der durch zweibasische Säuren und schwache Basen gebildeten Salze herrühren, wie z. B. die Salze des Eisenoxydes; Vf. giebt nur noch folgendes beachtenswerthe Resultat:

$$SO_4Fe + NO_6fe \qquad -1,78.$$

Diese Ziffer entspricht einer vollkommenen oder nahezu vollkommenen Umwandlung des salpeters. Eisenoxydes in salpeters. Eisenoxydul auf Kosten des schwefels. Oxydules. Das Eisenchlorid wirkt ebenso auf schwefels. Eisenoxydul (—1,7 ungefähr).

Alle diese Umstände concurriren an den thermischen Wirkungen bei der Oxydation des schwefels. Eisenoxydules durch Chlor oder übermangans. Kali. Sie sind zu verwickelt, um einen klaren Calcül zu gestatten; aber man sieht doch so viel, dass ihr Einfluss für jedes Aequivalent gebundenen Chlors (oder Sauerstoffes) 2 Cal. nicht überschreitet. Es erklären sich daraus also nicht die Differenzen von 7,0 Cal., die weiter oben bei der Einwirkung des Chlors auf schwefels. Eisenoxydul gefunden wurden. Man muss auch hier, wie beim Zinnchlorür, die gleichzeitige Einwirkung des Chlors auf das Wasser (oder vielmehr auf die basischen Salze, welche sich durch seinen Einfluss in der Flüssigkeit bilden) in Rechnung ziehen, eine Einwirkung, welche weit weniger Wärme entwickelt, als die auf das Eisenoxydulsalz und demnach das Endresultat herabzudrücken strebt. Durch den Einfluss der Wärme oder der Zeit verschwinden die Chlorsäuren u. die Oxydation des Eisenoxydulsalzes voll-

---

*Fe = 28 Grm., fe = $\frac{2}{3}$ Fe; 1 Aeq. jeden Salzes = 2 Lit.

endet sich. Man kann auch hier diese Nebenwirkung durch einen grossen Ueberschuss von Säure vermindern, aber nicht ganz unterdrücken.

THOMSEN, welcher an diese Erscheinungen nicht gedacht zu haben scheint, drückt die Einwirkung des Chlors auf das schwefels. Eisenoxydul durch die Zahl +23,5 aus, welche derjenigen, die Vf. mit reinem Salze erhalten hat, nahe kommt, sich aber von der mit überschüssiger Säure erhaltenen beträchtlich entfernt. Dass die Zahl +23,5 zu gering und mit den übrigen Resultaten THOMSEN's nicht vereinbar ist, lässt sich leicht durch Reduction des übermangans. Kalis durch Eisenoxydul bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure zeigen. Vf. erhielt für jedes Aeq. an das Sulphat abgetretenen Sauerstoffes

	+28,18 Cal.,	eine Spur schwefels. Eisenoxydul im Ueberschusse,
	+28,51 Cal.,	eine Spur Permanganat im Ueberschusse,
Mittel	+28,34.	

Nun aber entwickelt O bei seiner Verbindung mit SO_4Fe ... 27,4 + 5,0 = 22,4 + x
„ ... 23,5 — 5,0 = 18,5,

was nach BERTHELOT für den durch den O des Permanganates entwickelten Ueberschuss 28,3—(22,4 + x) = 5,9 oder nach THOMSEN 28,3—18,5 = 9,8 giebt. Die erste Ziffer, welche aus den Versuchen des Vf's. abgeleitet ist, ist noch zu gross, doch stimmt sie mit den aus dem Zinnchlorür (+5,2) und aus der Oxalsäure (+4,7) abgeleiteten so gut überein, als man bei solchen Versuchen nur erwarten kann; die Zahl +9,8, welche nach THOMSEN berechnet ist, weicht sowohl von dem von ihm selbst gegebenen Werthe 7,6, als auch von den Berthelot'schen Bestimmungen ab. Vf. hält hiernach die Frage für erschöpft. (C. r. 76. 1514.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. – Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 34. **Chemisches Central-Blatt.** 20. August 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Aug. de la Rive und **Ed. Sarassin**, Ueber die *Rotation*, veranlasst *durch den magnetischen Einfluss der elektrischen Entladung in verdünnten Gasen* und über die mechanische Wirkung derselben. (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 207)

Ch. Horner, *Spectren einiger Kobaltverbindungen.* (Chem. N. **27**. 241.)

R. Boettger, Ueber das *Verhalten der Strontian- und Lithionflamme zu phosphorescirenden Substanzen.* Brennt man in der Nähe der bekannten Geissler'schen, mit phosphorescirenden Stoffen angefüllten flachen Glasröhrchen ein Gemisch von 4 Thln. salpeters. Strontian und 1 Thl. Schellack ab, so sieht man in Folge des in der schönen rothen Strontianflamme enthaltenen, spectralanalytisch leicht nachweisbaren blauen Strahles von hoher Brechbarkeit jene Substanzen mit dem ihnen eigenthümlichen Lichte phosphoresciren. Erzeugt man dagegen auf gleiche Weise in der Nähe jener Röhren eine rothe Flamme durch Abbrennen einer alkoholischen Lösung von Chlorlithium, mit der man Asbest getränkt hatte, so sieht man, da in der Lithionflamme nur rothe und gelbe Strahlen, d. h. Strahlen von geringer Brechbarkeit, enthalten sind, entweder gar keine oder eine kaum wahrnehmbare Phosphorescenz eintreten. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankf. a. M. 1871—1872. 19.)

H. Sprengel, Zur Geschichte der *Wasser-Luftpumpe.* (Ann. Chem. Pharm. **167**. 62.)

2. Allgemeine Chemie.

Willm, *Neue Form des Kaliapparates.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **19**. 529.)

West, *Architectur der Atome.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **19**. 544.)

J. A. Grohans, Ueber die *Natur der Elemente.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 519. 523.)

Armstrong, Ueber *Isomerie*, Vortrag, gehalten in der Chem. Ges. zu London. (Chem. N. **27**. 253; Ber. Chem. Ges. **6**. 681.)

B. Louguinine, Ueber die *Wärmemengen*, welche bei der Bildung von Kalium- und Natriumacetat, sowie von Kalium- und Natriumtrichloracetat frei werden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 563.)

Becquerel, Ueber den *Einfluss des Wassers bei chemischen Verbindungen* während der Mischung neutraler, saurer und alkalischer Lösungen. (C. r. **77**. 84.)

Jul. Thomsen, Thermochemische Bestimmung der *Affinität des Sauerstoffes* zum Schwefel, Selen und Tellur. (Ber. Chem. Ges. **6**. 528.)

P. A. Favre, Thermische Untersuchung über die *Salzlösungen.* (C. r. **77**. 101.)

W. Hemilian, Bei der *Darstellung organischer Sulphosäuren* ist die Anwendung des schwefligsauren Ammoniums der des schwefligs. Kaliums vorzuziehen. Die Reaction ist

$$RCl + (NH_4)_2SO_3 = NH_4Cl + R.NH_4SO_3.$$

Durch Kochen des Reactionsproductes mit Bleioxyd und Zersetzen des gebildeten Bleisalzes mit H_2S wird die freie Sulphosäure dargestellt. Hiernach wurden gewonnen *α-Sulphobuttersäure* und *β-Sulphobuttersäure.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 562.)

3. Anorganische Chemie.

Lamy, *Wechselwirkung von Salzsäure und Sauerstoff* bei Gegenwart gewisser Metallsalze (DEACON's Chlorfabricationsprocesse). (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **20**. 2.)

F. de Lalande und **M. Prud'homme** kommen in Bezug auf diesen Gegenstand auf ihre frühere Mittheilung über *Chlorbereitung* (C.-Bl. 1872. 427), zurück. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **20**. 74.)

John Conroy, Ueber *Calcium-* und *Strontiumsuperoxyd*. Beim Versetzen einer Strontiumsalzlösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumsuperoxyd entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Strontiumsuperoxydhydrat, das die Zusammensetzung $SrO_2.8H_2O$ hat. Dieses Hydrat, sowie zwei andere vom Vf. bereitete, die bezüglich 10 und 12 Mol Wasser besitzen, verliert beim Erhitzen auf 100° alles Wasser und hinterlässt Strontiumsuperoxyd in Gestalt eines weissen Pulvers. Das Hydrat des Calciumsuperoxydes, $CaO_2.8H_2O$, bildet sich, wenn man zu einer mit etwas Salpetersäure angesäuerten Lösung von Natriumsuperoxyd Kalkwasser im Ueberschusse zusetzt. Es verliert, wie die entsprechende Strontiumverbindung, alles Wasser bei 100° und lässt das wasserfreie Superoxyd als blass lichtbraunes Pulver zurück. In trocknem Zustande ist das Hydrat, $CaO_2.8H_2O$, eine beständige Verbindung, aber in der Lösung, aus der es niedergeschlagen worden ist, zersetzt es sich in kurzer Zeit. (Chem. N. **27**. 291; Ber. Chem. Ges. **6**. 769.)

A. Atterberg, Ueber *Berylliverbindungen*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **19**. 497.)

D. Mendelejeff, Ueber die *Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes bei den Ceritmetallen*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 45.)

D. Mendelejeff, Ueber die *Atomgewichte von Cerium*, *Didym* und *Lanthan*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 558.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

E. Erlenmeyer und **H. Bunte** beschreiben einen Apparat zur zweckmässigen *Darstellung von Aethylen und Aethenbromür*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 64.)

A. Jeltekow erhielt durch Einwirkung von *Bleioxyd u. Wasser auf Methylenbromid: Bromblei, Aethylenglykol* u. *Aethylenoxyd: Aethylenchlorid* verhält sich ebenso. *Propylenbromid* giebt unter gleichen Bedingungen Aceton; dagegen bei 93° siedendes *Propylenchlorid* (bei 170°) — Aceton, Propylenglykol und Spuren einer Silbersalze reducirenden Substanz (Propylenoxyd oder Propylaldehyd). (Ber. Chem. Ges. **6**. 558.)

A. Buttlerow und **B. Gorjainow**, Ueber *Polymerisation der Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n}. *Aethylen* wird weder durch Schwefelsäure noch durch Fluorbor polymerisirt und giebt im ersteren Falle eine reichliche Ausbeute an Alkohol. *Propylen* wird von Schwefelsäure und Fluorbor schon bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt. Ebenso *Isobutylen*. So erhält man beständig bei Darstellung von Trimethylcarbinol aus Isobutylen, wozu schwächere Schwefelsäure (3 Thle. engl. Schwefels., 1 Thl. Wasser) angewandt wird, ein neutrales Oel, welches zur Hälfte bei 173—176° siedet; der übrige Theil geht von 176—215° über. Die bei 173—176° übergehende Fraction besteht aus *Isotributylen*, $C_{12}H_{24}$. Isodibutylen scheint somit bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylen sich nicht zu bilden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 561.)

F. Flavitzky, Ueber *Amylene*. Vf. hat zwei Amylene erhalten, das erste durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Amyljodür, das andere durch Einwirkung von P_2O_5 auf Aethylamyläther. (Ber. Chem. Ges. **6**. 562.)

Habermann, Ueber die Bildung von *Tetrabromkohlenstoff aus Bromoform*. Vf. hatte früher (Ann. Chem. Pharm. **159**. 322) beobachtet, dass, wenn bromhaltiges Bromoform mit verdünnter Lauge überschichtet, sich selbst überlassen bleibt, es manchmal nach einiger Zeit zu Tetrabromkohlenstoff wird, und ermittelte weiterhin durch eine Versuchsreihe, dass das Licht die Bedingung ist, unter welcher dies immer geschieht. Er setzte Mischungen dieser Art mit der nöthigen Brommenge dem directen Sonnenlichte u. dem zerstreuten Tageslichte aus und verglich sie mit solchen, welche im Finstern verweilten. Im ersten Falle waren Partien von 20 Grm. Bromoform in etwa 5—6 Tagen, im zweiten in dem Doppelten der Zeit völlig in dieser Weise umgewandelt; im Finstern hatten sich kaum Spuren CBr_4 gebildet. Man kann selbst statt der verdünnten Lauge blosses klares Wasser anwenden, nur verläuft dann der Process um vieles langsamer. Vf. hat grössere Mengen CBr_4 nach dieser ganz mühelosen Methode dargestellt und bestätigt bezüglich der Eigenschaften desselben vollständig die letzten Beobachtungen von GROVES und BOLAS (C.-Bl. 1872. 482.) (Ber. Chem. Ges. **6**. 549.)

Ad. Claus und **Nahmacher**, Ueber das *Dijodhydrin* und *Dichlorhydrin*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 21. 29; C.-Bl. 1872. 467.)

B. Tollens, Ueber die *Constitution der Allyl-* u. *Akrylderivate*. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 257.)

A. Buttlerow, Darstellung von *Methyljodür* und *Isobutyljodür*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 561.)

Ad. Lieben und **E. Paterno**, Ueber *die trockne Destillation des ameisensauren Kalkes*. Lieben und Rossi haben gezeigt, dass, wenn man das Oxydationsproduct des ameisensauren Kalkes mit nascirendem Wasserstoffe behandelt, Methylalkohol erhalten werde, woraus sie schlossen, dass unter den Destillationsproducten Formaldehyd enthalten sein müsse (C.-Bl. 1871. 178). Die Vff. haben dagegen Methylalkohol unter den Destillationsproducten selbst (ohne Behandlung mit nascirendem Wasserstoffe) erhalten, wonach jener Schluss hinfällig wird. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 293.)

C. Friedel und **R. de Silva** haben dieselbe Beobachtung fast gleichzeitig gemacht. (Bull. Soc. Chim. Par. **19**. 481; C. r. **77**. 1945.)

A. Buttlerow, Darstellung von *Trimethylessigsäure* (vgl. C.-Bl. 1872. 450). Isobutyljodür, oder besser noch tertiäres Butyljodür wird durch Behandlung mit $HgCy_2 2KCy$ in *Trimethylacetonitril* verwandelt, das Rohproduct der Einwirkung (welches ausserdem Trimethyl-Methylformamid enthält) mit Wasser gefällt, das dabei sich abscheidende Oel getrocknet und mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 564.)

A. Kurbatow hat *α-Sulphopropionsäure*, $\Theta H_3\Theta H(HS\Theta_3)(\Theta\Theta_2H)$, bei Einwirkung von $HClS\Theta_3$ (1½ Thl.) auf Propionsäure (1 Thl.) erhalten. Zur Beendigung der Reaction wird die Mischung erwärmt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, die gewöhnlich erhaltene freie Propionsäure abdestillirt, der Rückstand mit Bleioxyd gesättigt und das Bleisalz mit H_2S zersetzt. Dargestellt wurden das Bariumsalz und das Calciumsalz. (Ber. Chem. Ges. **6**. 563.)

W. Caspary und **B. Tollens**, Ueber die aus *β-Dibrompropionsäure dargestellte Akrylsäure*. Die von Tollens durch Oxydation des Allylalkoholbromürs erhaltene β-Dibrompropionsäure geht, wie dieser bereits früher (C.-Bl. 1871. 625) mitgetheilt, durch Behandlung mit Zink in Akrylsäure über. Die Vff. haben letztere in grösserer Menge gewonnen und folgende Salze dargestellt: Silbersalz, Calciumsalz, Strontiumsalz, ferner den Methyläther, Aethyläther und Allyläther. Das Studium dieser Verbindungen, sowie der freien Säure selbst hat mit Bestimmtheit ergeben, dass die auf dem genannten Wege gewonnene Akrylsäure identisch mit der aus Akroleïn erhaltenen ist, dass ferner die genannten, bisher unbekannten Aetherarten der Akrylsäure sich durch Bromentziehung aus den β-Dibrompropionsäureäthern bilden. Eine innere Umsetzung findet bei diesen Bromentziehungen nicht Statt; denn die wieder mit Br_2 verbundene Akrylsäure ist identisch mit der Säure, von der ausgegangen wurde. Mit Zink und Schwefelsäure geht Akrylsäure nicht in Propionsäure über, wohl aber ist dies mit Natriumamalgam der Fall. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 240.)

Rich. Wagner und **B. Tollens**, Ueber die aus β-*Dibrompropionsäure zu erhaltende Monobromakrylsäure*. Durch Behandlung von β-Dibrompropionsäure, $\Theta_3H_4Br_2\Theta_2$ (durch Oxydation des Dibrompropylalkoholes, d. h. des Additionsproductes von Allylalkohol und Brom, oder $\Theta_3H_6Br_2\Theta$ erhalten) mit Kali haben die Vff. Monobromakrylsäure, $\Theta_3H_3Br\Theta_2$ (Schmelzp. 69—70°) dargestellt, nach:

$$\underset{\beta\text{-Dibrompropionsäure}}{\Theta_3H_4Br_2\Theta_2} + 2K\Theta H = \underset{\text{monobromakryls. Kali,}}{\Theta_3H_2Br\Theta_2.K} + KBr + 2H_2\Theta,$$

für welche Reaction sie die folgende Structurformel aufstellen:

$$\begin{array}{l} \Theta H_2Br \\ \Theta HBr + 2K\Theta H = \\ \Theta\Theta\Theta H \end{array} \quad \begin{array}{l} \Theta H_2 \\ \Theta Br + KBr + 2H_2\Theta \\ \Theta\Theta\Theta K \end{array}$$

denn es entsteht aus der α-Dibrompropionsäure, wie in der folgenden Mittheilung näher ausgeführt ist, mit Kali ebenfalls eine bei 69—70° schmelzende Säure, was, wenn die Identität der beiden Säuren sich bestimmt herausstellt, den Parallelismus zwischen

β-Dibrompropionsäure und Propylenbromür,
α-Dibrompropionsäure und Methylbromacetol,
Bromakrylsäure und Brompropylen

feststellen wird. Ferner aber wären alle diese so evidenten Beziehungen unmöglich, wenn nicht die Carboxylgruppe in der β-Dibrompropionsäure u. folglich der Akrylsäure existire, und demnach würde hierdurch die Existenz dieser Gruppe in der Akrylsäure von Neuem bewiesen. Die Monobromakrylsäure verbindet sich mit HBr beim Erhitzen derselben mit rauchender Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, und die entstehende Säure ist nach Krystallform und Schmelzpunkt (63—64°) identisch mit der Säure, von der die Vff. ausgegangen sind, so dass die umgekehrte Reaction oder

$$C_3H_3BrO_2 + HBr = C_3H_4Br_2O_2$$

Monobromakrylsäure — β-Dibrompropionsäure

stattgefunden hat (Ber. Chem. Ges. **6**. 512.)

O. Philippi und **B. Tollens**, Ueber die aus *Propionsäure zu erhaltende α-Dibrompropionsäure.* Von der Propionsäure leiten sich theoretisch drei zweifach gebromte Derivate, $C_3H_4Br_2O_2$, ab, nämlich:

I.	II.	III.
$CHBr_2$	CH_2Br	CH_3
|	|	|
CH	CH_2Br	CBr_2
|	|	|
$COOH$	$COOH$	$COOH$

Doch war bisher nur eine Dibrompropionsäure aus der Propionsäure erhalten worden, nämlich die von Friedel und Machuca dargestellte (Ann. Chem. Pharm. Suppl. **2**. 70). Andererseits haben Münder u. Tollens aus dem Allylalkoholbromür oder dem Dibrompropylalkohol eine Säure von derselben Zusammensetzung erhalten und β-Dibrompropionsäure (II) genannt, während sie die von Friedel und Machuca dargestellte als α-Säure unterscheiden (C.-Bl. 1872. 163). Die Vff. haben nun nach den Angaben von Friedel und Machuca grössere Mengen Dibrompropionsäure dargestellt und gefunden, dass sich dieselbe schon durch ihre Krystallform sehr bestimmt von der β-Säure unterscheidet, noch mehr aber dadurch, dass, während in einer geschmolzenen Probe einer der beiden Säuren ein Stäubchen derselben Substanz ein sehr rasches Krystallisiren veranlasst, im Gegentheile auf Zusatz eines Stäubchens der Säure von anderem Ursprunge nicht nur keine Krystallisation eintritt, sondern sich die hinzugebrachte Probe verflüssigt und auch nach erfolgtem Erstarren der übrigen Portion der Säure an ihrer Stelle ein Tröpfchen Flüssigkeit hinterlässt. Schmelzp. der α-Säure 61° (Fr. u. Machuca 65°); die β-Säure schmilzt bei 63 bis 64°. Auch durch den Siedepunkt unterscheiden sich die beiden Säuren, auf das Schärfste aber durch ihr Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff. Denn während die β-Säure Akrylsäure liefert, giebt die α-Säure Propionsäure. Auch durch die Vergleichung der Salze und des Aethers ergeben sich Unterschiede. Der Aethyläther endlich, $\alpha C_3H_3Br_2O_2.C_2H_5$, siedet bei 190—191°, also 22° niedriger als der der β-Säure (210—214°). Dies entspricht fast der Differenz, welche zwischen den Siedepunkten des Propylenbromürs und des Methylbromacetols liegt u. bestätigt die den letzteren Verbindungen analoge Structur der beiden Säuren.

CH_2Br	CH_3	CH_2Br	CH_3
|	|	|	|
$CHBr$	CBr_2	$CHBr$	CBr_2
|	|	|	|
CH_3	CH_3	$COO.C_2H_5$	$COO.C_2H_5$
Propylenbromür	Methylbromacetol	β-Dibrompropions.-Aether.	α-Dibrompropions.-Aether.
Sdp. 142°. Diff. 27°.	Sdp. 115°.	Sdp. 210-214°. Diff. 22°.	Sdp. 190-191°.

Der Zusammenhang beider Säuren würde noch evidenter sein, wenn es gelänge, von der β-Säure zur α-Säure zu gelangen, oder umgekehrt, oder nur aus beiden dieselbe einfache Verbindung zu erhalten, wie z. B. aus Propylenbromür und Methylbromacetol durch Verlust von HBr dasselbe Brompropylen oder C_3H_5Br entsteht. In der That haben die Vff. durch Kochen der α-Dibrompropionsäure mit Kali in alkoholischer Lösung ein krystallisirtes Kaliumsalz erhalten, aus welchem durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Lösung mit Aether eine bei 69—70° schmelzende Säure gewonnen wurde, welche voraussichtlich identisch mit der aus β-Säure bereiteten sein wird (s. vor. Mittheil.). Es geht die Reaction bei der α-Säure jedoch viel schwieriger von Statten, als bei der β-Säure, so dass sich die Vff. bei der Wichtigkeit des Gegenstandes ein bestimmtes Urtheil bis zur Gewinnung grösserer Mengen Monobromakrylsäure vorbehalten. Nachschriftlich bemerkt Tollens mit Bezug auf die Mittheilung von Kekulé u. Rinne über die Constitution der Allylverbindungen (C.-Bl. 1873. 499), dass durch die daselbst erwähnte Umwandlung der Structur des Allyls aus $CH_2{=}CH{-}CH_2$ in $CH_3{-}CH{=}CH$ die letzten Zweifel hinsichtlich der Allylfrage beseitigt seien. Während das Allyljodür $CH_2{=}CH{-}CH_2J$ bleibt, wird die Lagerung von Diallyl durch

$$\begin{array}{l} CH_3{-}CH{=}CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3{-}CH{=}CH \end{array}$$

, und diejenige des Methylallyls durch $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ ausgedrückt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 515.)

G. Aarland, *Elektrolyse der Citracon-* und *Mesaconsäure* (vergl. C.-Bl. 1873. 478). Citraconsaures Kali liefert bei der Elektrolyse ein Allylen mit einem gegen Metalle austauschbaren Wasserstoffatome und Kohlensäure. Die weitere Untersuchung ergab mit ziemlicher Gewissheit Akrylsäure und Mesaconsäure. Mesaconsaures Kali, auf gleiche Weise behandelt, giebt Allylen, welches durch Silberlösung gefällt wird, und Kohlensilber. Die anderen Nebenproducte sind vermuthlich Akrylsäure und Itaconsäure. — Welche von den sechs von Carstanjen (C.-Bl. 1872. 52) aufgestellten Formeln diesen drei Allylenen zu-

kommen, lässt sich bis jetzt noch nicht entscheiden. Jedenfalls ist aber das Allylen aus der Itaconsäure weder identisch mit dem bisher bekannten, aus Brompropylen dargestellten, noch mit den aus der Citraconsäure und Mesaconsäure erhaltenen. Das Allylensilber, welches Vf. aus den beiden letztgenannten Säuren bekommen hat, war ausserdem nicht hinreichend, um weitere Versuche damit vornehmen zu können. (Journ. pr. Ch. [N.F.] **7**. 142.)

Joh. Wislicenus, Ueber die *isomeren Milchsäuren*: 2. Ueber die optisch-active Milchsäure der Fleischflüssigkeit, die *Paramilchsäure*. 3. Ueber die *Aethylenmilchsäure*: a) die synthetische Aethylenmilchsäure; b) die Aethylenmilchsäure des Fleisches. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 302.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Maikopar, Einwirkung von *alkoholischem Kali und Phenol auf Dinitrochlorbenzol*. Hierbei wird der Aether $\Theta_6H_3(N\Theta_2)_2.\Theta_6H_5\Theta$ erhalten; letzterer krystallisirt in bei 65° schmelzenden Blättchen und wird durch Aetzkali in dinitrophenyls. Salz und Phenol zersetzt. Die aus dem Aether dargestellte Sulphosäure ist mit der Säure von Glutz nicht identisch. (Ber. Chem. Ges. **6**. 564.)

Tschirvinsky, Einige *Derivate des Monoxyazobenzols* (Phenoldiazobenzol). Dasselbe geht mit Salpeters. in Pikrins. über. *Benzoxyazobenzol* (Schmelzp. 136°) $\Theta_{12}H_9N_2\Theta(\Theta_7H_5\Theta)$ ist leicht löslich in Toluol, schwieriger in Aether, am wenigsten in Weingeist, krystallisirt in Tafeln, Warzen oder Tetraëdern. *Monosulphooxyazobenzolsäure*, $\Theta_{12}H_9N_2\Theta(HS\Theta_3)$, durch Erwärmen von 1 Thl. Oxyazobenzol mit 3—4 Thl. rauchender Schwefels. auf dem Wasserbade erhalten und durch das Bariumsalz gereinigt, stellt in Wasser leicht lösliche, wohlausgebildete Oktaëdercombinationen dar. Das schwerlösliche Bariumsalz $\Theta_{12}H_9N_2\Theta(BaS\Theta_3) + H_2\Theta$ krystallisirt in goldgelben Blättchen. Das leicht lösliche Cu-Salz und das Mg-Salz enthalten $3H_2\Theta$, das Kaliumsalz ist wasserfrei. (Ber. Chem. Ges. **6**. 560.)

H. Petriew, Ueber *Azoderivate aus flüssigem und festem Nitrotoluol* sowie über *Oxydationsproducte aus Azobenzol*. Die dargestellten Körper sind: β-Azotoluol, β-Mononitroazotoluol, β-Dinitroazotoluol, β-Monobromazotoluol, β-Mononitroazotoluol und β-Dinitroazoxytoluol, α-Hydroazotoluol, Dioxytrinitroazobenzol (Oxytrinitroazooxybenzol), Trioxytrinitroazobenzol. (Ber. Chem. Ges. **6**. 556.)

Ad. Claus giebt einen zusammenfassenden ausführlichen Bericht über das *Azophenylen*, seine Entstehung, Constitution und Derivate: Bromazophenylen, *Hydrazophenylen*, schwefelsaures, salzsaures Salz und Chloroplatinat des letzteren. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 1.)

Limpricht und **Hayduk** haben das *Phenanthren* schon im Sommersemester 1872 aus rohem Anthracen gewonnen und verschiedene Verbindungen desselben dargestellt. Eine weitere Untersuchung wurde aufgegeben, seitdem dieselbe Verbindung von verschiedenen Chemikern bearbeitet wird. (Ber. Chem. Ges. **6**. 532.)

Uebrigens beschreibt Hayduk das Phenanthren und folgende seiner Derivate: Phenanthrendibromür, Bromphenanthren, Di- und Tribromphenanthren, Phenanthrenchinon, Phenanthrendibromchinon. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 177.)

Pauly hat eine *Verbindung* $\Theta_{14}H_8S_2$ durch Destillation von gechlortem Benzylsulphür. $(\Theta_6H_4Cl,\Theta H_2)_2S$, nach:

$$2\Theta_{14}H_{12}Cl_2S = \Theta_{14}H_8S_2 + 2\Theta_6H_4Cl,\Theta H_3 + 2HCl$$

erhalten. Diese Verbindung bidet nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Weingeist u. Aetherweingeist leichte, glänzende, weisse Blättchen, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist und sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Sie schmelzen bei 208° und lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen sehr kleiner Mengen unzersetzt sublimiren, nehmen aber bei zu raschem Erhitzen eine gelbe Farbe an. Mit Pikrinsäure bilden sie eine Verbindung $\Theta_{16}H_8S_2,2\Theta_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta H$, die bei freiwilligem Verdunsten ihrer Lösung in Benzol in kleinen gelbrothen, bei 146° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Wasser u. Weingeist zersetzt wird. Beim Erhitzen mit Brom u. etwas Wasser auf 180° entsteht $\Theta_{14}H_6Br_2S_2$, weisse krystallinische Krusten, sehr schwer lölich in kochendem Weingeist, Aether und Benzol, leicht löslich in heissem Xylol und bei 250° noch nicht schmelzend. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in Benzollösung unter Zusatz von Salzsäure wurde theilweise Entschwefelung erreicht und eine Verbindung $\Theta_{14}H_{10}S$ erhalten, welche bei 143—144° schmilzt. Diese besitzt die Zusammensetzung des *Tolallylsulphürs* und ist demselben in den Eigenschaften sehr ähnlich. Aus der genannten Verbindung wurde noch ein Nitroproduct $\Theta_{15}H_6(N\Theta_2)_2S_2$ und ein gechlortes Product $\Theta_{14}H_5Cl_3S_2$ erhalten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 534; Ausf. Ber. Ann. Chem. Pharm. **167**. 187.)

v. Pechmann, Ueber das *Chlorür d. Benzylsulphonsäure*, $\Theta_6H_5,\Theta H_2S\Theta_2Cl$. Dieses wurde durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf benzylsulphonsaures Kalium erhalten. Durch Behandlung mit Ammoniak giebt es ein *Amid*, $\Theta_6H_5\Theta H_2S\Theta_2NH_2$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 534.)

Ad. Woelz, Ueber *gebromte Bensolsulphosäure*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 81; C.-Bl. 1871, 773; 1872, 86.)

Rud. Fittig u. **Th. Macalpine**, *Darstellung der Aethylen-Protocatechusäure* aus der

Carbohydrochinonsäure. Die Carbohydrochinonsäure, welche Hesse durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Chinasäure erhielt, soll nach ihm verschieden von der Protocatechusäure sein, Lautemann, Malin und Barth dagegen halten sie für identisch damit. Die neueren Arbeiten über aromatische Verbindungen haben klar genug gezeigt, welche Vorsicht bei der Entscheidung, ob Verbindungen identisch oder isomer sind, nothwendig ist. Da nun von allen bis jetzt bekannten Derivaten der Protocatechusäure die Aethylen-Protocatechusäure und deren Salze wohl die am besten charakterisirten Verbindungen sind, so glauben die Vff., dass durch die Umwandlung der Carbohydrochinonsäure in Aethylen-Carbohydrochinonsäure diese Frage am sichersten und endgültig entschieden werden könne. Sie hatten sich deshalb, den Angaben von Hesse folgend, Carbohydrochinonsäure aus reiner Chinasäure dargestellt. Dabei machten sie die Beobachtung, dass diese Säure keineswegs ein directes Product der Einwirkung von Brom und Wasser auf die Chinasäure ist. Sie behandelten die Chinasäurelösung so lange jedesmal mit ca. 10 Tropfen Brom, bis letzteres sich nach 12stündigem Stehen noch unverändert am Boden des Stöpselcylinders befand. Dann wurde die rothgefärbte Lösung von dem Brom abgegossen und in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade nur so lange erwärmt, bis das freie Brom ausgetrieben und die Flüssigkeit ganz farblos geworden war. Nach dem Erkalten schüttelte man sie wiederholt mit Aether aus, allein der Aether hinterliess bei der Destillation keinen Rückstand. In der Lösung war demnach kein noch Carbohydrochinons. enthalten. Als man dieselbe aber jetzt auf dem Wasserbade ungefähr auf ein Drittel eindampfte, wobei ziemlich starke Färbung eintrat, u. darauf wieder mit Aether ausschüttelte, erhielt man eine sehr reichliche Menge von Carbohydrochinonsäure, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht gereinigt werden konnte. Die Ausbeute war so gut, dass die vorherige Behandlung der Lösung mit Bleisalzen, wie Hesse empfieht, überflüssig ist. Die Carbohydrochinonsäure entsteht demnach nicht durch Einwirkung von Brom auf die Chinasäure, sondern erst secundär durch die Zersetzung, welche ein bei dieser Reaction entstehender, in Aether unlöslicher Körper beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung erleidet. Die so erhaltene Carbohydrochinons. war der auf andere Weise bereiteten Procatechus. ausserordentlich ähnlich. Beim Behandeln mit Kalihydrat und Aethylenbromür verhielt sie sich genau so wie diese. Die entstandene schwer lösliche Säure wurde zunächst wieder in ihr Calciumsalz verwandelt. Dasselbe krystallisirte in der so sehr charakteristischen Form des äthylenprotocatechus. Calciums und enthielt ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 120° noch nicht entwichen. Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure schmolz bei 133° und besass alle Eigenschaften der reinen Aethylen-Protocatechusäure. Die Vff. halten diesen Versuch für entscheidend, und glauben, dass die völlige Identität der Carbohydrochinonsäure mit der Protocatechusäure jetzt keinem Zweifel mehr unterliegen kann. Die Unterschiede, welche Hesse bei den beiden Säuren beobachtet hat, beruhen offenbar auf einem Irrthum.

Protochatechusäure-Aethyläther, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH.O.C_2H_5\end{cases}$ Die Vff. haben diesen Aether dargestellt, weil sie anfänglich beabsichtigten, ihn als Ausgangspunkt zur Darstellung der Aethylen-Protocatechusäure zu benutzen. Zu dem Zwecke wurde die kalt mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von Protocatechusäure (aus Piperinsäure bereitet) in absolutem Alkohol kurze Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit kohlens. Natrium und Wasser gewaschen und darauf aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Der Aether krystallisirt in glänzenden, farblosen Prismen, die bei 133—134° schmelzen. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er, bevor er sich löst. Dieser Aether liefert gleichfalls einen Beweis für die Identität der Carbohydrochinonsäure mit der Protocatechusäure, denn die hier beobachteten Eigenschaften sind vollständig dieselben, welche Hesse an dem Aether der Carbohydrochinonsäure wahrnahm. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 111.)

F. Wreden macht einige Bemerkungen zu der Mittheilung von Jungfleisch über *inactive Camphersäure* C.-Bl. 1873. 324). Die Mesocamphersäure, welche auch er für identisch mit der Säure von Jungfleisch hält, geht mit grosser Leichtigkeit in eine andere inactive Modification (Paracamphersäure?) über. Er verweist auf die betreffende Angabe in den Ann. Chem. Pharm. **163**. 330. (Ber. Chem. Ges. **6**. 565.)

Rud. Fittig und **Th. Macalpine**, Ueber die *Aethylen-Protocatechusäure*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 99; C.-Bl. 1871. 630.)

H. Ammann, Ueber die *Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf das Bittermandelöl*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 67; C.-Bl. 1871. 244.)

M. Kollarits und **V. Merz**, *Ketone aus aromatischen Säuren und Kohlenwasserstoffen. Tolylphenylketon*, $C_7H_7.CO.C_6H_5$, wurde aus Benzoësäure und Toluol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid dargestellt; auf analoge Weise der α u. β-*Naphtylphenylketon*, $C_{10}H_7.CO.C_6H_5$, aus Benzoësäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid; *α-Dinaphtylketon*,

$C_{10}H_7.CO.C_{10}H_7$ erhielt man aus α-Naphtoësäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid, *β-Dinaphtylketon* unter Anwendung von β-Naphtoësäure; *Cymylphenylketon*, $C_{10}H_{13}.CO.C_6H_5$, durch Erhitzen von Camphercymol mit Benzoësäure und Phosphorsäureanhydrid; *Chlordiphenylketon*, $C_6H_4Cl.CO.C_6H_5$ aus Chlorbenzol; *Bromdiphenylketon*, $C_6H_4Br.CO.C_6H_5$, aus Brombenzol in ähnlicher Weise. (Ber. Chem. Ges. **6**. 536.)

A. Popow, Ueber die *Oxydation d. Dibenzylketons.* Das Dibenzylketon, $(C_6H_5CH_2)_2CO$, giebt mit Chromsäuremischung Benzoësäure und Kohlensäuregas (keine Phenylessigsäure). — Propylphenylketon giebt unter gleichen Umständen Benzoësäure und Propionsäure. (Ber. Chem. Ges. **6**. 560.)

R. Fittig u. **Ira Remsen,** Untersuchungen über die *Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin.* 3. Abh.: Ueber die *Synthese der Piperonylsäure* und eine neue *Bildungsweise des Protocatechusäure-Aldehyds.* (Ann. Chem. Pharm. **168**. 93; C.-Bl. 1871. 630.)

H. Salkowski, Ueber *Isokreatin.* Wie Volhard aus Sarkosin und Cyanamid das Kreatin gewann, so erhielt Vf. durch Addition von *Alanin* und Cyanamid das Isokreatin: $C_4H_9N_3O_2 = C_3H_7NO_2 + CN_2H_2$. Es unterscheidet sich vom Kreatin dadurch, dass es ohne Krystallwasser krystallisirt. Die wässerige Lösung bleibt, wenn sie völlig frei von Alanin ist, beim Kochen mit Kupferoxyd farblos. In kaltem Wasser scheint das Isokreatin erheblich löslicher zu sein als das Kreatin. (Ber. Chem. Ges. **6**. 535.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

E. Durrwell, Ueber die *Färbung des Fibroins und dessen Verbindung mit Schwefelsäure.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **19**. 447.)

J. Mauthner, Beiträge zur Kenntniss des *Neurins.* Vf. beobachtete beim Eindampfen fauler Ochsengalle einen intensiven Geruch nach Trimethylamin und vermuthete, dass der Grund dieser Erscheinung in der bereits bekannten Zerlegung des Neurins in Trimethylamin und Aethylglykol zu suchen sei. Seine Versuche haben in der That bestätigt, dass faulende Körper das Neurin zerlegen und dass als eins der Zersetzungsproducte Neurin auftritt. Ausserdem wurde beobachtet, dass grössere Mengen von Neurin, der Galle zugesetzt, deren Fäulniss verhindern. Das Neurin ist ferner im Stande, das Fibrin aufzulösen. (Ann. Chem. Pharm. **166**. 202.)

J. B. Hannay, Ueber die *anorganischen Bestandtheile gesunder und kranker Kartoffeln.* (Chem. N. **27**. 147.]

J. Böhm, Ueber das *Keimen von Samen in reinem Sauerstoffgase.* Bei Versuchen über die Grösse und Art und Weise des Sauerstoffverbrauches von in atmosphärischer Luft keimenden Samen und wachsenden Pflanzen wurde Vf. veranlasst, die betreffende Erscheinung auch in reinem Sauerstoffe zu untersuchen, wobei sich das ganz unerwartete Resultat herausstellte, dass in letzterem Gase von gewöhnlicher Dichte benetzte Samen über die ersten Stadien der Keimentwicklung nicht hinauskommen, dass die Pflänzchen aber eben so gut wie in atmosphärischer Luft gedeihen, wenn das Sauerstoffgas mit $^4/_5$ seines Volumens Wasserstoff oder mittelst der Luftpumpe bis auf einen einer 150 Mm. hohen Quecksilbersäule entsprechenden Druck verdünnt wird. Das Unvermögen von Keimlingen in reinem Sauerstoffgase von gewöhnlicher Dichte auf Kosten von Reservenahrung zu wachsen, ist um so auffälliger, als die Consumtion dieses Gases von denselben in gleicher Stärke fortdauert, wie bei deren Cultur in atmosphärischer Luft. In reinem Sauerstoffgasse von gewöhnlicher Dichte werden die jungen Keimorgane zuerst und insbesondere krankhaft afficirt. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 118.)

H. Ranke, Experimenteller Beweis der Möglichkeit der *Selbstentzündung des Heues* (Grummets). In einem Gutachten, welches L. A. Buchner über eine solche Selbstentzündlichkeit abgegeben hatte, war gesagt, dass, da eine freiwillige Zersetzung feuchten Heues und als Folge derselben eine bedeutende Wärmentwicklung wohl constatirt sei, es sich auch denken lasse, dass nach dem Verdampfen des meisten Wassers eine Art Verkohlung eintreten und hierdurch pyrophorische Kohle entstehen könne, welche sich dann bei Sauerstoffzutritt entzünden müsse. Vf. hatte Gelegenheit, auf einem Gute einen Fall von Selstentzündung des Heues zu beobachten, welcher ganz als eine Bestätigung dieser Ansicht anzusehen ist. Aus einem grossen Heuhaufen hatte sich nach längerem Liegen brenzlicher Geruch entwickelt und beim Abräumen desselben kam man auf Schichten, welche an die Luft gebracht, Funken sprühten und Flammen gaben. Die Entzündung ging mit solcher Lebhaftigkeit von Statten, dass man genug zu thun hatte, den Brand zu löschen, ja selbst zu wiederholten Malen trat Entzündung ein. Die Halme des Grases zeigten dabei unter Erhaltung ihrer Structur die Eigenschaften einer wirklichen Kohle und färbten auf Papier schwarz ab. — Vf. hat nun auch auf experimentellem Wege derartige selbstentzündliche Kohle bereitet, indem er Heu im Oelbade, bis über 300° erhitzte, bis es in Kohle umgewandelt war, und darauf in Form eines Häufches auf den Tisch schüttete. Nach wenigen Minuten hatte es sich von selbst entzündet. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 361.)

Jul. Löwe, Ueber das *Vorkommen des Quercetins und Quercitrins im Catechu und Sumach.* Durch Schütteln der wässrigen Catechulösung mit Aether und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelber krystallinischer Körper, welcher sich nach Reindarstellung durch öftere Behandlung mit grösseren Mengen kochenden Wassers als Quercetin erwiesen hat. In allen Catechuarten liess sich ein Gehalt an Quercetin feststellen, allein bei manchen Sorten muss man schon mehrere Pfunde in Arbeit nehmen, um über das Auftreten genannter Verbindung ausser Zweifel zu bleiben. Die Lösungen aus Catechusorten waren zur gleichzeitigen Gewinnung des Catechins meist kalt bereitet und obschon das Quercetin in kaltem Wasser fast absolut unlöslich ist, so muss seine Löslichkeit hier durch die Anwesenheit der Catechugerbsäure etc. bedingt sein. — Aus den verschiedenen Sumachsorten, wie sicilianischer Sumach, tyroler Sumach liessen sich ähnliche Krystalle gewinnen, jedoch meist nur, wenn die Extraction anfänglich mit Weingeist geschah, wobei nach Abziehen des Weingeistes und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser aus dieser wässerigen Lös. die Krystalle nach ähnlichem Verfahren gewonnen wurden. Sie unterscheiden sich jedoch von dem Quercetin durch ihre Löslichkeit in einer grösseren Menge kochenden Wassers, bei dessen Erkalten sie sich in lichtgelben Nadeln, oft auch mehr in gelben Flocken, ausschieden. In etwas grösserer Menge liefert sie der sicilianische Sumach, allein immer muss man auch von diesem einige Kilogramme verarbeiten. (Ztschr. annal. Chem. **12.** 127.)

J. Nessler, Untersuchungen der *Knochen von knochenbrüchigem Rindvieh.* (Landwirthsch. Vers.-St. **16.** 187.)

F. Jolyet und **T. Blanche**, Untersuchungen über die *physiologische Wirkung des Stickoxyduls.* (C. r. **77.** 59.)

G. Kühn, **A. Haase** u. **H. Bäseke**, Versuch über die *Ausnutzung der Luzerne in frischem Zustande und als Heu.* (Landwirthsch. Vers.-St. **16.** 81.)

V. Hofmeister, Ein *Fütterungsversuch mit Lämmern*, ausgeführt auf der Versuchs-Station in der königl. Thierarzneischule zu Dresden. (Landwirthsch. Vers.-St. **16.** 126.)

N. v. Pettenkofer, Ueber *Nahrungsmittel* im Allgemeinen und über den *Werth des Fleischextractes* als Bestandtheil der menschlichen Nahrung insbesondere. (Ann. Chem. Pharm. **167.** 271.)

Boussingault, Ueber die *Nitrification der Ackererde.* (Ann. Chim. Phys. [4] **29.** 186; C.-Bl. 1873. 209.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Osc. Jacobsen, Ueber die *Luft des Meerwassers.* (Ann. Chem. Pharm. **167.** 1.)

C. Klein, *Krystallographische Mittheilungen.* Von Benzhydroxamsäure, Dibenzhydroxamsäure, Tribenzhydroxylamin, Benzamid, Luteokobaltchlorid und Isuretin wurden die Krystallformen bestimmt. (Ann. Chem. Pharm. **166.** 179.)

Alb. Schrauf, Ueber die *krystallinischen Formen des Lanarkits.* (C. r. **77.** 64.)

H. Laspeyres, Ueber den *Maxit* u. *Leadhillit* aus Sardinien. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **7.** 127.)

Th. Petersen, Ueber den *Basalt* u. *Hydrotachylyt* von Rossdorf bei Darmstadt. (Journ. pr. Chem. [N.F.] **7.** 153.)

Des Cloizeaux, Ueber die *Krystallform des Amblygonits.* (Annal. Chim. Phys. [4] **29.** 82.)

E. Ludwig, Ueber die *Constitution des Atakamits.* Die Analyse ergab die Formel $\Theta u_2Cl\Theta_3H_3$. Man hat bisher den Atakamit entweder als eine moleculare Verbindung eines Kupferchlorids mit Wasser oder als eine solche von Kupferchlorid mit Kupferhydroxyd aufgefasst. Gegen diese Anschauungen spricht aber ganz entschieden die Stabilität des Minerals bei höherer Temperatur einerseits und die bei 250° C. erfolgende totale Zersetzung, so dass nach dem Entweichen der Wasserdämpfe der Rückstand nicht mehr im Stande ist, in die ursprüngliche Verbindung überzugehen, wenn man ihn mit Wasser in Berührung bringt. Will man den erwähnten Thatsachen Rechnung tragen, so kann man den Atakamit nicht als eine moleculare Vereinigung zweier Verbindungen betrachten, man ist vielmehr genöthigt, einen Kern von Kupferatomen anzunehmen, an welchen Chlor und Hydroxylgruppen gebunden sind, dann aber muss man das Kupfer als vierwerthiges Element betrachten. Je nachdem man als empirische Molecularformeln für den Atakamit $\Theta u_2Cl\Theta_3H_3$ oder das Doppelte derselben $Cu_4Cl_2\Theta_6H_6$ annimmt, würden sich die rationellen Formeln in folgender Weise gestalten:

$$\begin{array}{lcl} \Theta u(\Theta H)Cl & & Cl_2\Theta u - \Theta u(\Theta H)_2 \\ \| & & \quad\;\; | \qquad\quad | \\ \Theta u(\Theta H)_2, & & (\Theta H)_2\Theta u - \Theta u(\Theta H)_2 \end{array}$$

Aehnliche Verhältnisse, wie die für den Atakamit soeben besprochenen, zeigen sich auch beim *Brochantit.*

Ein sehr reines, gut krystallisirtes Material von Rezbanya in Siebenbürgen lag zur

Untersuchung vor; die Analyse führte zu der Formel $\Theta u_4 S\Theta_{10} H_6$. Bei 300° C. bleibt der Brochantit noch ganz unverändert, und erst bei noch viel höherer Temperatur zerlegt er sich, indem Wasser entweicht und ein Gemenge von schwarzem Kupferoxyd und Kupfersulphat zurückbleibt. Legt man die oben erörterten Anschauungen zu Grunde, so gelangt man für den Brochantit zu folgenden Constitutionsformeln:

$$\begin{array}{ll} (S\Theta_4)Cu-Cu(\Theta H)_2 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\; | \\ (\Theta H)_2Cu-Cu(\Theta H)_2 \end{array} \quad \text{od.} \quad \begin{array}{l} (\Theta H)_2Cu=Cu-(S\Theta_4)-Cu=Cu(\Theta H)_2 \\ \;| \; | \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;(\Theta H) \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\; (\Theta H) \end{array}$$

Das Verhalten auch anderer Kupferverbindungen, z. B. des Malachits, der Kupferlasur und der sog. basischen Kupfersalze, welche künstlich dargestellt worden sind, lässt sich auf dem hier eingeschlagenen Wege viel besser u. ungezwungener erklären als durch die Annahme molecularer Anlagerung. (Ber. Chem. Ges. **6**. 553.)

J. Joffre, Untersuchungen über die *Erdöle von Bruxière-la-Grue u. Cordesse.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **19**. 547.)

R. v. Drache, Ueber *Serpentin*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 555.)

7. Analytische Chemie.

M. Joulin, *Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln.* (Chem. N. **27**. 228.)

Al. S. Wilson, *Analyse der Knochenkohle.* (Chem. **27**. 225.)

K. H. Mertens, Ueber *Zuckerbestimmung* nach dem Knapp'schen Verfahren. Die hierbei zur Anwendung kommende Betupfung eines Schwefelammoniumpapierchens setzt eisenfreie Materialien voraus, was schwer zu verwirklichen sei. Vf. hat eine Modification des obigen Verfahrens vorgeschlagen, wobei zu überschüssiger, kochender, alkalischer Cyanquecksilberlösung eine bekannte Menge Glykoselösung gesetzt wird. Man lässt nun erkalten, setzt Wasser hinzu bis zu einem bestimmten Volum, und titrirt das darin enthaltene Cyankalium mittels Silbernitrat. Die alkalische Cyanquecksilberlösung enthält aber schon Cyankalium, man titrirt dessen Menge in einem Theile der Lösung, wozu sie gekocht und zu einem bestimmten Volum verdünnt wird, und bringt diese in Rechnung bei Zuckerbestimmung. Die vom Vf. zugefügten Belege zeigen, dass mittels dieses Verfahrens eine ebenso grosse Genauigkeit erreicht wird, als mit dem Fehling'schen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 440.)

8. Technische Chemie.

Percy, *Mangan, ein Ersatzmittel für Nickel und Neusilber.* (Chem. N. **27**. 249.)

P. Champion u. **H. Pellet**, *Untersuchung des käuflichen Glycerins.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **19**. 493.)

P. Champion und **H. Pellet**, *Bestimmung des Nitroglycerins* in den verschiedenen Arten von Dynamit. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S]. **19**. 496.)

Coupier, Ueber die neue Methode zur *Darstellung des Fuchsins*, nach Brüning. Vf. erwähnt in Bezug auf diese Methode (C.-Bl. 1873. 10), dass ihm eine im Wesentlichen gleiche Methode bereits im Jahre 1866 patentirt worden ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 423.)

Ch. Lauth, *Färben mit Anilinschwarz.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **19**. 437.)

Arm. Müller, Ueber ein Substitut für die Oelbeize der Türkischrothfärber. Vf. geht von der Voraussetzung aus, dass die, zum Ausfärben in der Krappflotte fertige Baumwollfaser Alaun, Gerbstoff und Sämisch, d. h. Oelleder in geeigneter Menge und passendem Verhältniss in ihren Poren niedergeschlagen enthalte. (Auf eine Analogie der Gerberei- und Rothfärbereiprocesse hat schon R. Wagner in seinem Handbuch der chem. Technologie hingewiesen.) Wenn auch nicht anzunehmen ist, dass die Niederschläge, welche durch Leim, Albumin u. s. w. und Gerbstoff, Alaun, Oel erhalten werden, eigentliches Leder seien, so animalisiren sie doch die Faser ungemein stark und sind unlöslich in schwachen Säuren und Laugen wie gewöhnliches Leder; behalten wir also den Ausdruck „Ledernieder-schläge" bei.

Es ist bekannt, dass die Rothfärber ihren Oelemulsionen K u h k o t h zusetzen, welcher letztere eine nicht unbedeutende Menge Leim und Proteïnstoffe enthält. Ohne diese Substanzen ist keine eigentliche Weissbeize denkbar, was direct durch Färbeversuche bewiesen werden kann:

1. in der Oelbeize muss Leim vorhanden sein. Der Grund nun, dass sich durch eine einzige Beizung nur sehr wenig oxydirtes Oel (Sämischleder) bildet, ist eben nur in der relativ geringen Menge Leim im Mordant zu suchen. Es ist dadurch angezeigt, dass wir eine gewisse Quatität zusetzen sollen, da die Baumwollfaser sich an der Reaction nicht betheiligt, oder nur insofern, als sie als poröses Material sauerstoffabsorbirend ist. Wir wissen, dass bei der Sämischgerberei, wie bei der Rothfärberei das Oel (durch längeres Aufeinanderliegen-lassen, An-die-Luft-hängen und Trocknen bei höherer Temperatur) „oxydirt" wird

den Chemismus des Vorganges, wie sein Endproduct kennen wir allerdings nicht, es thut indessen nichts zur Sache. Durch Versuche hat sich ergeben, dass die Oxydation künstlich ohne Hitze durch unterchlorigsaure Alkalien (nicht aber durch Kali hypermanganic) herbeigeführt werden kann. Es bildet sich schon beim Stehen einer solchen Flüssigkeit ein schmieriger, weisser, spec. leichter, mordirender Körper von indifferenten Eigenschaften, löslich in Aether, Terpentinöl und Aceton. Mit Leim, Thonerde und Tannin behandelt, färbt er sich durch künstliches Alizarin scharlachroth. Es ergiebt sich daraus:

2. Kalte Lösungen von unterchlorigsauren Alkalien vermögen nach kurzer Zeit die Oxydation des Oels auf der Faser zu bewirken. Aus diesen beiden Sätzen folgt, dass wir ein Substitut für die Oelbeize in folgender Weise erhalten können:

Man bereitet sich eine Emulsion von gewöhnlichem Olivenöl (es braucht natürlich nun kein schleimiges Tournantöl) in einer passend starken Leimlösung, was ungemein leicht möglich ist; bringt dann d. Lösung eines unterchlorigs. Alkalis (z. B. Eau die Javelle) hinzu, lässt die stark schäumende Masse höchstens 2—4 Stunden stehen, beizt, trocknet bei gewöhnl. Temperatur 1 bis 2 Mal, giebt ein Lauterbad, wäscht, alaunirt, kreidelt, schmackirt und färbt endlich aus.

Vf. hat auf diese Weise schöne, wenn auch noch nicht völlig befriedigende Resultate erhalten, und wird die Versuche fortsetzen. Die quantitativen Verhältnisse kann er jetzt noch nicht angeben. (Hard bei Zürich, 15. August 1873.)

Kleine Mittheilungen.

Neuer Process zur Darstellung des Stahls. Die Eigenthümlichkeit dieses neuen amerikanischen Stahl-Darstellungs-Processes liegt darin, dass keine Schmelzung dabei erforderlich ist. Das in Stahl zu verwandelnde Eisen wird 15 Minuten lang, bis zur Dauer einer Stunde, in ein geschmolzenes Bad eingetaucht, während welcher Zeit die Verwandlung des Stahls aus dem Eisen vor sich geht. Aus Magneteisenstein wird im Cupoloofen mit Cokes eine breiartige Masse geschmolzen, die eine dunkele Farbe und schwach magnetische Eigenschaften hat, schwammig und leicht aufkochend ist. Wenn dieses dunkle Product mit einem geringen Procentgehalte von eigens dazu bereitetem glänzenden, hellklingenden und harten Eisen (dessen Bereitung hier am Schlusse beschrieben werden soll), unter Hinzufügung von etwas Kalk und Eisenoxyd geschmolzen wird: so bildet sich dasjenige Bad, welches die Eigenschaft hat, eingetauchtes Eisen in dem obenangegebenen Zeitraume in Stahl zu verwandeln, und kann dabei durch die Zeit der Härtegrad des zu erzeugenden Stahls bestimmt werden. Da die Eigenschaften des auf diese Art erzeugten Stahles sehr hervorragend geschildert werden, namentlich zu Hobeleisen, Meisseln und allen andern schneidenden Geräthschaften; da dieser Stahl ferner sehr gut vertragen kann, in hoher Hitze verarbeitet zu werden, selbst das Schweissen im Schmiedefeuer, ohne Borax oder ein anderes Schutzmittel, ihm nicht schadet; auch bei der Abkühlung behuf Härtens im Wasser eine hohe Temperasur ohne Nachtheil zulässt: so wäre es sehr zu wünschen, dass die bis jetzt nur im kleinen Maasstabe ausgeführten Versuche bald grössere Dimensionen annähmen; wozu auch Hoffnung vorhanden ist, da bereits im Westen von Amerika ein Ofen zu diesem Zwecke gebaut wird, wobei auf die Verwendung von Missouri-Erz Bedacht genommen ist. Um das im Obigen erwähnte glänzende, hellklingende und harte Eisen, welches in geringer Quantität mit dem sog. dunkeln Producte zusammengeschmolzen werden soll, darzustellen, wird Eisenerz nach gewissem Procentgehalte mit Roheisen od. Eisen-Abfall geschmolzen. Schliesslich muss auch noch angeführt werden, dass noch ein anderer neuerer Prozess, Eisen und Stahl herzustellen, darin besteht: dass ein Strom heisser Luft gegen das geschmolzene Roheisen, welches in Tropfen aus dem Cupoloofen läuft, geleitet wird. Der Bedarf an Luft wird nach dem Umfang der erforderlichen Oxydation des Kohlenstoffs regulirt; auch muss bei der Stahlbildung noch der Dampf von Wasser, sowie Kohle hinzugefügt werden. (Aus „Iron" 1, Nr. 12; B.- u. Hüttenm.-Z. 32. 259.)

Ueber die natürlichen Mutterlaugensalze, insbesondere über den Lüneburgit, von A. Volger, Vortrag, gehalten im phys. Verein zu Frankfurt a. M. Dieser Vortrag verbreitete sich über die natürlich vorkommenden Mutterlaugensalze, welche bislang an drei Punkten der Erde, und zwar zuerst 1846 in Stassfurt, unweit Magdeburg, seit 1866 auch in Kalusz, unweit der Lemberg-Czernowitzer Eisenbahn in Galizien, endlich seit 1869 bei Lüneburg im Hannoverschen entdeckt worden sind. Der Vortragende behandelte seinen Gegenstand als Beispiel der innigen Verbindung, welche zwischen der Chemie und Physik und der Geologie stattfinde. Die Bildung der Salzlager in der Natur wurde lange vielfach verkannt. Dies rührt daher, dass dieselben regelmässig eine Decke oder einen sogen. „Hut" von schwer löslichen Salzen, nämlich von Gyps und Anhydrit, zeigen, worunter leicht lösliche Salze folgen, hauptsächlich das gemeine Steinsalz. Die jetzt unzweifelhafte und auch früher vermuthete Bildung der Salzlager durch Abscheidung aus Gewässern,

analog dem künstlichen Salinenprocesse, liess aber gerade das entgegengesetzte Verhältniss voraussetzen. Auf die Pfannensteinsalze folgen die Soggesalze und auf diese die Mutterlaugensalze, deren Zerfliesslichkeit so gross ist, dass Gust. Bischof die Möglichkeit einer natürlichen Ablagerung derselben noch bestritt, als sie in Stassfurt schon erbohrt (freilich aber nicht sofort auch richtig erkannt) waren. Der Redner zeigte nun, dass man bisher die Salzlager stets an ihren emporragendsten Erhebungspunkten entdeckt und aufgeschlossen habe. Hier sind die Mutterlaugensalze vollständig und selbst die Soggesalze grösstentheils bereits durch Wiederauflösung zerstört und die in jeder Jahresschicht sich wiederholenden Pfannensteinsalze allein zurückgeblieben, so dass sie nun als Hut erscheinen. Es wurde nunmehr eine übersichtliche Schilderung des gesammten Vorganges der natürlichen Salzablagerungen gegeben und mit dem Befunde des Stassfurter Salzlagers verglichen. Die Anhydrid- und Polyhalit-Abtheilung besteht, etwa 100 Fuss mächtig aufgeschlossen, aus gemeinem Steinsalze mit zwischengelagerten Jahresabsätzen von Anhydrit u. Polyhalit. Dann folgt, etwa 90 Fuss stark, die Kieserit-Abtheilung, in welcher wasserfreie schwefelsaure Magnesia vorwaltet, deren Ablagerung nur in einer reichen Mutterlauge zerfliesslicher Salze möglich war. Auf dieser ruht die Carnallit-Abtheilung, 70 Fuss dick, fast vorherrschend aus dem Doppelsalze von Chlorkalium und Chlormagnesium bestehend, welches sich nur aus einer gesättigten Chlormagnesiumlösung abscheiden konnte. Mit dieser Abtheilung verbinden sich die aus theilweiser Wiederzersetzung hervorgegangenen massenhaften Vorkommnisse von reinem Chlorkalium (Sylvin) und dem als Doppelsalz von Chlorkalium und schwefelsaurer Magnesia sehr merkwürdigen Kainit. Als Auslaugungsrückstand gewaltiger, bereits wieder aufgelöster Massen folgt darüber ein mergelartiger, etwa 20 Fuss dicker Laist und darüber 150 Fuss Anhydrit, 68 Fuss Gyps und endlich etwa 600 Fuss bunter Sandstein. Volger machte dann zunächst auf zahlreiche Salze aufmerksam, welche ausser den zu Stassfurt gefundenen in einer vollständigen Mutterlaugensalzablagerung noch erwartet werden dürften, als Ammoniaksalze, salpetersaure Salze, borsaure und phosphorsaure Salze. Der in der Carnallit-Abtheilung u. im Laist zu Stassfurt vorkommende Stassfurtit ist borsaure Magnesia, nächst verwandt dem zu Lüneburg in schönen Krystallen in Gyps und Anhydrit vorkommenden Boracit. Dieser hat auch zu Lüneburg ursprünglich in Mutterlaugensalzen sich abgeschieden, an deren Stelle später schwefelsaure Kalkerde getreten ist, welche jetzt als Gypshut das dortige Steinsalzlager bedeckt. Dieser Nachweis, welchen Volger schon 1855 geführt hatte, gab der Vermuthung Raum, dass auch bei Lüneburg an geeigneter Stelle die Mutterlaugensalze noch erhalten geblieben sein könnten. Man muss sich nur entschliessen, nicht an den gehobenen Theilen der Salzablagerung, sondern an den in der Tiefe unter dem Schutze überlagernder Massen zurückgebliebenen Theilen zu suchen. Die darauf gerichteten mehrjährigen bergmännischen Arbeiten, welche der Vortragende durch ein ausgedehntes geognostisches Profil erläuterte, ergaben die vollkommene Richtigkeit dieses Schlusses. Es gelang zunächst, das neben dem Steinsalzstocke und seinem Gypshute steil aufgerichtete und in der Nähe der Oberfläche durch Auslaugung in einen Laistmergel verwandelte Mutterlaugensalzlager aufzuschliessen. Hier zeigten sich nun sofort wieder ganz neue Mutterlaugensalze. Zunächst der von Volger sogen. Noellnerit, ein aus der Zersetzung von Carnallit durch kalkhaltige Wasser hervorgegangenes ganz eigenartiges Vorkommen von reiner kohlensaurer Magnesia. Sodann der von Volger und Noellner in Harburg sog. Lüneburgit, analog dem Stassfurter Stassfurtit, ein ganz neues Doppelsalz, aus borsaurer Magnesia mit Wasser bestehend und von sehr hohem technisch-chemischen Werthe. Dieses auffallend massenhaft vorkommende und dadurch den Stassfurtit weit übertreffende Mineral lässt einen Schluss zu auf die in tieferer und geschützterer Lage zu erwartende Mächtigkeit der Lüneburgischen Mutterlaugensalzablagerung, von welcher Chlorkalium, schwefelsaures Kali und schwefelsaure Magnesia nebst Chlormagnesium sich mit zunehmender Tiefe immer reichlicher einfanden. Wegen überreicher Zuströme gesättigter Soole wurde der bisherige Schacht als Soolbrunnen ausgemauert und ein neuer viel grösserer an einer genügend vom Auslaugungsgebiete entfernten Stelle begonnen, um mit demselben die Mutterlaugensalze in geschützter Tiefe aufzuschliessen. So ist das Studium der Entwickelungsgeschichte der Mineralien an der Hand der Physik und Chemie im Stande, dem Bergmanne des 19. Jahrhunderts das zu leisten, was der Aberglaube des Mittelalters vergeblich von der vielgepriesenen Wünschelruthe hoffte. Die Wissenschaft ist die Wünschelruthe der Neuzeit! (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1871—1872. 38.)

Ueber einige Versuche mit Eis, von Bottomley. Vf. beschreibt folgende Versuche über Schmelzung und Regelation des Eises. Ein Stück Drahtgaze wird auf einen passenden Ring, darüber ein Klumpen Eis, auf dieses ein Bret gelegt und letzteres mit Gewichten beschwert. Das Eis drückt sich langsam durch die Maschen der Gaze und friert auf der unteren Seite wieder zusammen. Ein Metalldraht, in Schlingenform um ein Stück Eis gelegt und mit Gewichten beschwert, zieht sich langsam durch das Eis und lässt letzteres ungetheilt. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1871—72. 29.)

Ueber die Kälteerzeugung für industrielle Zwecke durch Expansion permanenter Gase, insbesondere der Luft; von J. Armengaud. Bei Maschinen zur Kälteerzeugung auf pneumatischem Wege wird eine Luftmasse zuerst bis zu einer gewissen Spannung comprimirt, dann abgekühlt, d. h. der während der Compression entwickelten Wärme beraubt, hierauf in einen geschlossenen Raum gegen einen] Kolben geleitet. Hier dehnt sie sich aus, wobei sie eine

äussere mechanische Arbeit ausübt, welche man verwerthet, um den grösseren Theil der bei der Comprimirung consumirten Arbeit wieder herzustellen.

Bei der freien Expansion ist die erzeugte Kälte nur eine momentane, im Momente seines Auftretens erwärmt sich der Luftstrom wieder auf Kosten seiner eigenen lebendigen Kraft, welche durch den Stoss seiner Moleküle gegen diejenigen des ruhenden Mediums verloren geht. Bei der mechanischen Expansion dagegen, welche uns allein hier beschäftigt, nimmt das Gas keine wahrnehmbare Bewegung an, und seine innere Wärme wird durch die erzeugte äussere Arbeit vollständig absorbirt. Die Temperaturerniedrigung vertheilt sich auf die ganze Masse und dauert so lange als man will; die erzeugten negativen Calorien lassen sich daher ansammeln, um zu irgend einem praktischen Zwecke verwerthet zu werden. Die Bewegungsarbeit, welche die Maschine beansprucht, ist die Differenz zwischen der für die Compression aufgewendeten und der durch die Expansion restituirten Arbeit.

Will man die Arbeit der Compression berechnen, so muss man die beiden Hauptmethoden unterscheiden, welche man adoptiren kann, um die comprimirte Luftmasse abzukühlen d. h. um ihr die durch die Arbeit der Compression entwickelte Wärme zu entziehen. Nach der ersten Methode wird die Abkühlung mit Hülfe eines vom Cylinder getrennten Condensators nach der Comprimirung bewerkstelligt. Bei der zweiten Methode nimmt man die Abkühlung während der Comprimirung vor, d. h. man lässt letztere unter constanter Temperatur vor sich gehen, indem man Sorge trägt, die aus der Compression resultirende Wärme nach Maassgabe ihrer Neigung, in sensibler Form aufzutreten, der Luftmasse zu entziehen. Um diesen Zweck zu erreichen, kann man den Compressionscylinder mit Wasser umgeben, ein Mittel welches am häufigsten angewendet worden ist. Das beste u. wirksamste Mittel besteht jedoch darin, dass man das Wasser mit der comprimirten Luft in dem betreffenden Raume selbst in Berührung bringt. Bis jetzt ist Letzteres nicht geglückt, weil es praktisch unmöglich war, eine bestimmte Quantität Wasser mitten in eine in der Comprimirung begriffene Luftmasse einzuführen. Es ist Vf. nun gelungen, diese Schwierigkeit durch gleichzeitige Einführung von Luft und Wasser in den Compressionscylinder während der Periode des Saugens zu beseitigen. Die Annahme des Giffard'schen Kolbens erleichtert diese Einführung der beiden Fluida, welche dazu bestimmt sind, ihre Wärme rasch auszutauschen, um ein Gemisch von ziemlich constanter Temperatur abzugeben.

Welches jedoch die Methode der Abkühlung sein möge, die auf theoretischem Wege vom Vf. aufgestellten Formeln stimmen hinsichtlich der Verification folgender Theoreme mit den Versuchsresultaten überein: die zur Erzeugung von Kälte durch mechanische Expansion der Gase erforderliche effective Bewegungsarbeit hängt für eine bestimmte Masse nur von der absoluten Anfangstemperatur des Gases bei seinem Eintritt in die Maschine und von dem für die Expansion gewählten Wärmegrad ab. Diese Arbeit wächst nach einer sehr einfachen Function mit dem Grade der Expansion, welche für die beiden betrachteten Fälle der Abkühlung nicht die gleiche ist, und welche, den Grad der Expansion = 2 angenommen, ungefähr zweimal geringer ist, wenn die Abkühlung während der Comprimirung, als wenn sie nach der Comprimirung vor sich geht. Man kann die genannte Bewegungsarbeit auf die negative Wärmeeinheit beziehen und auf diese Weise das erreichen, was Vf. das mechanische Aequivalent der Kälte in der Maschine nennt. Dieses Aequivalent hängt lediglich von dem Grunde der Expansion ab. Hieraus ergiebt sich folgendes Gesetz, welches Alles was sich nach der Wärmetheorie voraussehen liess, rechtfertigt, u. dessen Bestätigung von Interesse ist: Die bei der fraglichen Kälteerzeugungsmaschine zur Production einer bestimmten Anzahl von negativen Calorien nothwendige Bewegungsarbeit ist für alle Gase die gleiche. Dieser Aufwand an Arbeit ist also von der Natur des angewendeten Gases unabhängig; man kann das am meisten convenirende wählen, und dieses ist offenbar die Luft, welche wir einathmen, die sich überall vorfindet und nichts kostet.

Da die bewegende Kraft mit dem Grade der Expansion wächst, so ist es wichtig, für die letztere das kleinste Maass zu wählen, welches sich mit der Intensität der zu erzielenden Kälte und den sonstigen Umständen der Praxis verträgt. Die Zahl 2 ist diejenige, welche den Vorzug zu verdienen scheint. In diesem Falle, und die Abkühlung während der Comprimirung angenommen, beträgt die Bewegungsarbeit per Kilogrm. erkälteter bei einer Anfangstemperatur von + 20° C. genommener Luft 1121 Kilogrammeter, d. h. ungefähr $^{12}/_{100}$ derjenigen, welche eine Druckpumpe erfordern würde, die Luft von gleicher Spannung liefert. Die einer Expansion = 2 entsprechende Erniedrigung der Temperatur ist gleich 52° für eine Anfangstemperatur von + 20°. In der Maschine gelangt man jedoch nicht unter — 30°, und zwar in Folge mehrfacher Veranlassung zur Erwärmung, und weil in der Luft eine gewisse Quantität Wasserdampf enthalten ist, welcher, obgleich vom Sättigungspunkte weit entfernt, beim Ausströmen der kalten Luft zum Nachtheile der zu sammelnden negativen Calorien kleine Schneeflocken absetzt. Die zur Erzeugung einer Calorie erforderliche mechanische Arbeit beträgt unter den nämlichen Bedingungen 65 Kilogrammeter. Eine Pferdekraft oder 270000 Kilogrammeter per Stunde (75 Kilogrammeter per Secunde) könnte demnach theoretisch 4153 Calorien per Stunde, also ungefähr 41 Kilogramme Eis aus Wasser von der Temperatur + 20° liefern. Bei der künstlichen Eiserzeugung begnügt man sich mit einer Leistung, welche 4 Kilogrm. Eis pr. Kilogr. Kohle liefert, eine Leistung, auf die man wohl zählen kann, denn sie beträgt nur den zehnten Theil der durch die Theorie bestimmten; die kalte Luft wird aber vorzugsweise directen und weit vortheilhafteren Anwendungen gewidmet werden. (Pol. J. **208**. 174.)

Darstellung von künstlichem Alizarin, nach MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING. Nach einem neuerdings von den Genannten genommenen Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von künstlichem Alizarin wird Anthracen mit einem Gemisch von doppelt-chroms. Kali und Salpetersäure oxydirt, das entstandene Anthrachinon durch Kochen mit Salpetersäure in Nitranthrachinon übergeführt, dieses mit einem Alkali erhitzt, und schliesslich das gebildete Alizarin durch eine Säure ausgefällt. Das Präparat von MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING zeichnet sich vor anderen, besonders dem Gesert'schen dadurch vortheilhaft aus, dass es neben Alizarin auch Purpurin enthält. Bekanntlich können die Krappfarben nur durch Zusammenwirken der beiden im Krapp vorkommenden Farbstoffe schön und ächt erzielt werden. Aus diesem Grunde bietet nur das purpurinhaltige Präparat von M., L. und B. genügende Garantie für seine Brauchbarkeit und führt sich auch immer mehr ein. Uebrigens soll das Gessert'sche Verfahren ein Abkömmling des ersten in der Höchster Fabrik angewendeten Verfahrens sein. (REIMANN's Färberztg., 1873. Nr. 20.)

Celloidin, ein Material zur Darstellung von reinem Collodion. Der chemischen Fabrik auf Actien (vormals E. SCHERING) in Berlin ist es gelungen, die Reinigung der Collodionwolle von allen das photographische jodirte Collodion unhaltbar machenden fremden Substanzen auf eine neue u. ungleich wohlfeilere Art als durch Ausfällen aus Alkohol-Aether-Lösungen zu bewirken. Die nitrirte und dann gereinigte Cellulose, welche die Schering'sche Fabrik mit dem Namen Celloidin bezeichnet und sowohl in Form von Celloidin-Papier wie als Celloidin-Wolle abgiebt, ist völlig klar löslich in Aether-Alkohol und scheidet aus Jodsalzen, welche nicht (wie z. B. Jodammonium) schon vom Sauerstoff der Luft zersetzt werden, auch nach längerer Zeit kein Jod ab; es wird mithin das jodirte Collodium nicht dunkler. Die Fabrik hält auch ein mit dem Celloidin bereitetes jodirtes Collodion vorräthig. Dieses Collodion hält sich vortrefflich, arbeitet sehr empfindlich, und zwar mehr weich, als intensiv, bedarf nur ein wenig länger andauernden Silberung, als gewöhnlich, und wirkt selbst nach Fertigung einer grossen Plattenzahl nicht nachtheilig auf das Silberbad ein. (D. Ind.-Z. 1873. Nr. 21.)

Ueber sogenanntes Antimonblau, von C. KRAUS. Ueber die Darstellung dieses Farbstoffes wurde früher (C.-Bl. 1872. 272) berichtet. Vf. findet diese Darstellungsmethode viel zu lästig und unbequem, wesshalb er andere Methoden versuchte. Brechweinstein, in Wasser gelöst, wurde mit conc. Salzsäure versetzt, wobei bekanntlich ein weisser Niederschlag entsteht, hierauf mit (gelbem) Blutlaugensalz gekocht; es ist nöthig, Salzsäure zuzusetzen, bis jeder weissliche Stich des Niederschlages verschwunden ist. So erhält man dieselbe blaue Farbe wie nach der ersterwähnten Methode. Antimon bildet übrigens gar keinen Bestandtheil des Niederschlages, ist also zur Bereitung der blauen Farbe ganz überflüssig, indem dieselbe schon beim Kochen von Blutlaugensalz mit Salzs. allein entsteht. Die überschüssige Säure der Antimonlösung bewirkt die Bildung des blauen Niederschlages. Allerdings ist die Gegenwart von Antimon von Einfluss auf die raschere Entstehung des blauen Niederschlages (schon in der Kälte), aber dieser Vorzug in der Darstellungsmethode verschwindet denn doch gegenüber der Kostspieligkeit des Materials. Der Grund dieser Einwirkung des Antimons ist hier nicht zu erörtern, es möge genügen zu erwähnen, dass Quecksilberlösung dieselbe Rolle übernehmen kann. Beide blauen Farben, die mit wie ohne Antimon bereitete, verhalten sich ganz gleich. In Salzsäure lösen sie sich auf, werden beim Kochen damit grün, zuletzt gelb, d. h. sie werden vollständig zersetzt und nehmen die Färbung des Eisenchlorids an. Setzt man Wasser zu, so wird die gelbe Lösung erst grün, dann wieder blau. Ueberhaupt ist der Niederschlag in Berührung mit Salzsäure je nach der Menge der bei der Bereitung verwendeten Salzsäure sehr veränderlich; aber man braucht keine Sorge wegen Materialverlustes zu zu haben, da man beim Stehen schliesslich immer die schöne blaue Farbe erhält, mag auch der Niederschlag Anfangs ganz grün sein. In Wasser kann sich die blaue Farbe so fein vertheilen, dass sie wie gelöst aussieht, aber beim Stehen scheidet sie sich wieder ab. Von Aetzkalilauge wird sie augenblicklich zerstört (daher ist sie auch auf Kalk nicht anwendbar), was sich derjenige merken möge, der seine Hände von dieser festhaftenden Farbe befreien möchte. Die grüne Farbe ist technisch nicht verwerthbar wegen ihrer raschen Umwandlung in Blau. Bei der Bereitung ist Vorsicht nöthig wegen der starken Entwicklung von Blausäure. Diese blaue Farbe, welche oft einen Kupferglanz hat wie die feinsten Sorten von Berlinerblau (Pariserblau), gehört demnach in das Gebiet der aus Cyan und Eisen bestehenden blauen Farben und entsteht aus Blutlaugensalz durch Austritt von Kalium; sie ist ein Eisenblau und verdient den Namen „Antimonblau" nicht im Mindesten. (Bayr. Ind. u. Gewbl. 1872. 172.)

Verfahren zur Erzeugung von Stahl aus Roheisen und Eisenerz; von ROCHUSSEN und DAELEN. Das Verfahren, welches die Genannten sich kürzlich in England haben patentiren lassen, besteht darin, dass man bei der Umwandlung von Roheisen in Stahl im Bessemer-Converter zugleich aus Eisenerz, welches man ebenfalls in den Converter gebracht hat, eine gewisse Menge Stahl erzeugt, und dass man auf diese Weise nicht nur von jeder Roheisen-Charge eine viel grössere Menge Stahl gewinnt, sondern auch indem der zur Verbrennung des Kohlenstoffs etc. des Roheisens erforderliche Sauerstoff zum grossen Theil aus dem Eisenerze genommen wird, für dieselbe Menge von producirtem Stahl erheblich (im Verhältnisse von 8 zu 5) weniger Wind gebraucht. Man erreicht dies, indem man den Converter vor jeder Operation mit Eisenerz ausfüttert, wie es bei dem Danks'schen Puddelofen geschieht. Das Eisenerz bewirkt, wenn es mit dem geschmolzenen Roh-

eisen bedeckt ist, die Oxydation des Kohlenstoffes desselben zu Kohlenoxydgas. Man lässt nun so viel Luft in den Converter eintreten, dass nicht nur das Silicium des Roheisens, sondern auch das Kohlenoxydgas verbrennen kann. Da die Verbrennung des letzteren in dem Metallbade selbst erfolgt, so kommt die dabei erzeugte Wärme demselben ebenfalls zu gute, während bei dem gewöhnlichen Bessemerprocesse das Kohlenoxydgas hauptsächlich — durch Einwirkung des durch Verbrennen von Eisen entstandenen Eisenoxyds auf den Kohlenstoff — an der Oberfläche des Bades entsteht und also, in so weit es überhaupt verbrennt, erst verbrennt, nachdem es das Bad schon verlassen hat. Da die Bildung von Kohlenoxydgas beim Beginn einer Operation nicht sehr lebhaft sein wird, der Wind aber einen starken Druck haben muss, damit eine rasche Verbrennung des Siliciums erzielt werde, so wird es nothwendig sein, Anfangs mit kleinerer Gebläseöffnung zu arbeiten, und dieselbe erst zu vergrössern, wenn, in Folge der eingetretenen Steigerung der Hitze, die Bildung von Kohlenoxydgas reichlicher geworden ist. Man muss dann so viel Luft einblasen, dass alles Kohlenoxydgas in dem Metallbade verbrennen kann. Das Bad wird auf diese Weise viel stärker erhitzt, wie bei dem gewöhnlichen Bessemerprocesse; denn es wird nicht nur das Kolenoxydgas innerhalb desselben verbrannt, sondern es wird auch das Entweichen von freiem Sauerstoff oder vielmehr überschüssiger Luft, welches jetzt in der ersten Periode der Operation, — wo fast blos Silicium verbrennt, bis eben durch die Verbrennung dieses Elementes die Hitze so weit gestiegen ist, dass auch die anderen Reactionen beginnen können —, stattfindet, und wodurch ein grosser Theil der Wärme nutzlos fortgeführt wird, vermieden. Diese Methode wird besonders vortheilhaft sein, wenn man das Roheisen direct aus dem Hohofen nimmt, weil dasselbe in diesem Fall schon an sich heisser ist, als wenn es in einem Cupolofen umgeschmolzen wurde, und weil es auch noch kein Silicium verloren hat. Durch die Art und Weise, wie die Patentträger das Erzfutter in dem Converter anordnen, reguliren sie die in den verschiedenen Perioden der Operation in das Metallbad eintretende Luftmenge so, dass im Anfange nicht zu viel Luft vorhanden ist, dass aber in dem Maasse, als mehr Kohlenoxyd entsteht, auch mehr Luft in das Bad eindringt, und dass immer so viel Sauerstoff vorhanden ist, dass das Kohlenoxydgas innerhalb desselben verbrennen kann. (Engin. 1873. 249; Pol. C.-Bl. **27**. 820.)

Technische Notizen.

Ueber den Wassergehalt der kaustischen Soda, von N. Glendinning und A. J. M. Edger. Wenn kaustische Soda, welche ausser dem Hydratwasser noch überschüssiges Wasser enthält, aus dem geschmolzenen in den festen Zustand übergeht, so zerfällt sie in Theile von ungleichem Alkaligehalte. Bei der Fabrication dieses Artikels pflegt man die Masse, wenn sie hinreichend abgedampft ist, im heissen Zustande in Fässer zu giessen, in denen sie beim Erkalten erstarrt. Man bringt dabei eine Probe der Masse auf ein Silber- oder reines Eisenblech, und nach dem Alkaligehalte dieser Probe bestimmt man den Preis der Waare. Wenn man nun später, nachdem die kaustische Soda in dem Fasse erkaltet ist, eine Probe derselben nimmt und alkalimetrisch untersucht, so kann es wegen des oben erwähnten Zerfallens der Masse in Theile von verschiedenem Alkaligehalte vorkommen, dass dieselbe in ihrem Alkaligehalte um mehrere Procent von der beim Eingiessen der Masse in das Fass genommenen Probe abweicht. Da dieser Umstand oft Streitigkeiten zwischen Fabrikanten und Käufern veranlasst hat, so haben die Vff. zu bestimmen gesucht, wie die alkaliärmeren und die alkalireicheren Theile in dem Fasse vertheilt sind und aus welchem Theile des Fasses man eine Probe bekommen kann, welche den durchschnittlichen Alkaligehalt der Waare repräsentirt. Ein Fass mit kaustischer Soda, welche nach der beim Eingiessen in das Fass genommenen Probe 66,8 p. c. Natron (NaO) und ausser dem Hydratwasser noch ungefähr 6 p. c. Wasser enthielt, wurde in der Mitte quer gegen die Axe durchschnitten, und von der Masse wurden folgende Proben genommen: A von der Aussenseite, nicht mehr als 1 Zoll nach der Mitte hin; B von einer Stelle, welche dem Mittelpunkte um etwa 5 Zoll näher war; C aus der Mitte. Der Halbmesser des Fasses betrug 11 Zoll. Die Untersuchung der Proben ergab, dass A 66,9, B 69,7, C 61,6 p. c. Natron enthielt. Die Probe von der Aussenseite stimmte hiernach im Alkaligehalte mit der beim Eingiessen in das Fass genommenen Probe nahezu überein. Die Verschiedenheit des Alkaligehaltes in der Masse aus verschiedenen Theilen des Fasses rührt, wie eine weitere Untersuchung ergab, hauptsächlich von einem verschiedenen Wassergehalte, in gewissem Maasse aber auch von Chlornatrium und schwefels. Natron her, welche in der Probe C in grösster Menge gefunden wurden. Ob diese Verschiedenheit grösser oder geringer ist, hängt von dem Wassergehalte der Masse, von der Temperatur derselben beim Eingiessen in das Fass u. von der Grösse des Fasses ab. Kaustische Soda von sehr niedrigem Alkaligehalte hat, sofern derselbe durch Wasser bedingt wird, wahrscheinlich wenig oder gar keine Neigung, sich in Theile von verschiedenem Gehalte zu sondern, da ihre Temperatur beim Eingiessen in das Fass verhältnissmässig niedrig sein und deshalb ein rascheres Erstarren der ganzen Masse eintreten wird. (Chem. N. **27**. 199; Pol.-C.-Bl. **27**. 786.)

Anwendung von Petroleum bei der Eisengewinnung. Einem von dem franzö-

Generalconsul in New-York an den französ. Minister des Aeussern erstatteten Berichte zu Folge geht man in den Ver.-Staaten von Nordamerika damit um, bei der Eisengewinnung anstatt Kohle (Holzkohle) Petroleum als Brennmaterial anzuwenden. Die Versuche sind bis jetzt nur in ziemlich beschränktem Maasse angestellt worden, haben aber überall (z. B. in St. Louis) sehr befriedigende Resultate geliefert. Der Wärmeverlust in den Hohöfen scheint bei Anwendung von Petroleum geringer zu sein als bei Anwendung von Kohle. Bei den mit Holzkohle betriebenen Hohöfen beträgt die Ausgabe für das Brennmaterial per Tonne Gusseisen 17 Dollars; bei Anwendung von Petroleum wird sie dagegen nur 7 Dollars betragen. Ausserdem besitzt das mit Petroleum erzielte Product eine vorzügliche Beschaffenheit. Die Kosten der Anlage scheinen bei der Verwendung von Petroleum um die Hälfte geringer zu sein als bei der Anwendung von Kohle, während die Ausgabe für Arbeitslohn etc. sich gleich bleibt. Ausserdem ist das Petroleum als Brennmaterial mit derselben Leichtigkeit zu behandeln und hinsichtlich seiner Menge zu reguliren, wie Leuchtgas, und es ist bei der Anwendung desselben noch kein ernstlicher Unfall eingetreten, obgleich die bisherigen Versuche unter ungünstigen Bedingungen angestellt wurden. In Titusville wird auch ein Petroleum-Hohofen errichtet. Wenn die Versuche, welche man mit demselben anzustellen beabsichtigt, in ihren Resultaten den Erwartungen entsprechen, so dürfte die Petroleum-Region, welche zugleich reich an Eisenerzen ist, der Sitz einer wichtigen Eisenindustrie werden. (Pol. Centralbl. **27.** 724.)

Matter Firniss, nach Alfr. Hughes. Zu manchen Zwecken braucht man Firnisse, die nicht glänzend, sondern matt auftrocknen, so z. B. für die Negativretouche, für transparente Stereoskop-Glasbilder etc. Solche Firnisse stellt man durch Vermischen von Harzlösungen mit solchen Flüssigkeiten dar, in denen allein die Harze sich nicht lösen. Eine Auflösung von Sandarak in Aether, gemischt mit einem Viertel Benzol, trocknet gerade wie mattes Glas. Auch wenn man eine Auflösung von Dammarharz in Benzol mit Aether versetzt, erhält man einen guten matten Lack. Zusatz von Wasser macht auch die Schicht matt, aber zugleich halb undurchsichtig. Gewöhnlicher Negativlack giebt, mit Benzol gemischt, zuweilen sehr schöne matte Schichten, aber nicht immer. Eine bestimmte Vorschrift lässt sich kaum ertheilen, da viel auf die Beschaffenheit der Bestandtheile ankommt. Man löse 3—5 Thle. Sandarak in 48 Thln. Aether und setze 24 Thle. oder so viel Benzol hinzu, bis das gewünschte Resultat erreicht ist. Zu viel Benzol macht die Schicht trübe u. ungleich. Vf. theilt folgende Vorschrift für einen Mattlack mit, der absolut farblos ist und eine prachtvolle matte Schicht liefert; 560 Grm. Aether, 240 Grm. Benzol, 40 Grm. Sandarak, 10 Grm. Canadabalsam. Das Harz wird in Aether gelöst u. dann das Benzol zugesetzt. (Pol. J. **208.** 465.)

Ueber die Selbstentzündung öliger Baumwollabfälle, von Galletly. Vf. fand, dass solche Abfälle, die in gekochtes Leinöl getaucht und ausgerungen waren, bei einer Temperatur von 77° C. sich so rasch oxydirten, dass die längste Zeit bis zur vollständigen Verbrennung 105 Min. betrug. Es ist dazu nicht nothwendig, dass grosse Mengen von Abfällen vorhanden sind; schon die Füllung einer gewöhnlichen Zündhölzchen-Schachtel entzündet sich bei einer Temperatur von 74° C. in einer Stunde. Rohes Leinöl wirkt weniger rasch; volle Verbrennung trat erst in 4—5 St. ein. Das Gleiche gilt von Rüböl, welches bei 77° C. über 6 Stdn. erforderte. Ricinusöl erfordert bei 84,5° C. über einen Tag, Baumöl $1^2/_3$ Stdn., Wallrathöl entzündete gar nicht. Nach Galletly erschweren die schweren Kohlen- und Schieferöle das Eintreten der Oxydation, indem sie die Faserstoffe vor der Berührung mit der Luft schützen. Seidene Abfälle verbrannten zwar nicht; aber etwas Schiesspulver, welches in solche gebracht wurde, entzündete sich in einer Stunde, in baumwollenen Abfällen dagegen unter gleichen Verhältnissen erst in $1^1/_2$ Stunde. Jedenfalls beweisen auch diese Versuche wieder, wie gefährlich es ist, ölige Abfälle selbst in kleinen Mengen an warmen Orten liegen zu lassen. (D. Ind.-Z. 1873. 146.)

Fabrication von Soda durch Zersetzung des Kochsalzes mit Ammoniumdicarbonat. Schlösing hat bekanntlich schon vor mehr als 30 Jahren vorgeschlagen, die Fabrication von kohlens. Natron auf die in der Ueberschrift genannte Reaction zu gründen. Im J. 1868 haben Schlösing und Rolland von Neuem auf die Vortheile dieses Processes aufmerksam gemacht und eine ausführliche Abhandlung darüber veröffentlicht. In neuester Zeit sind nun von dem bekannten schottischen Paraffinfabrikanten James Young eine Reihe von Verbesserungen an den Apparaten eingeführt worden, welche namentlich die Beseitigung der bisher unvermeidlichen Verluste von Ammoniak bezwecken. Schon seit mehreren Jahren existirt in Belgien eine Fabrik, welche mit Ammoniumdicarbonat arbeitet, und in unserem Vaterlande bereiten sich, wie dem Schreiber dieser Zeilen aus zuverlässiger Quelle bekannt ist, mehrere Fabriken vor, die Schlösing'sche Methode im Grossen zu verwerthen. Jedenfalls ist der Ammoniakprocess der einzige, welcher dem noch fast ausschliesslich gebräuchlichen Leblanc'schen Verfahren der Sodabereitung eine erhebliche Concurrenz zu machen im Stande ist. (Aus d. Einleitung z. Gruppe III d. deutschen Katalogs f. d. Wien. Ausstellung d. Pol. J. **208.** 853.)

Ueber die Wiederbelebung der Knochenkohle nach dem Pfleger-Divis'schen Verfahren, von K. Preis. Pfleger und Divis wenden eine kochende schwache Salmiaklösung zur Reinigung des Spodiums an. Dieselbe soll in erster Reihe die Entfernung des absorbirten Kalkes (resp. kohlens. Kalkes) bewirken; das frei gewordene Ammoniak wirkt dann auf die im Spo-

dium während der Filtration abgelagerten organischen Stoffe ein und der Apparat ist so construirt, dass die Ammoniakdämpfe aus einem ersten Körper in einen zweiten, dritten und eventuell vierten übergehen, wodurch die Wirkung derselben vervielfacht wird. Um die Kosten der Wiederbelebung auf ein Minimum zu reduciren, ist noch ein Condensationsapparat beigegeben, welcher das schliesslich abziehende Ammoniak condensirt und in Salmiak umwandelt. (Pol.-Centralbl. **27.** 861.)

Der Krupp'sche Riesen-Gussstahlblock, welcher in Wien* ausgestellt ist, wiegt 52,500 Kilogrm. und wurde aus 1800 Tiegeln zu etwa 30 Kilogrm. Inhalt gegossen. Ursprünglich rund, wurde der Ingot durch Schmieden unter dem 1000-Centnerhammer in eine achteckige Form gebracht. An 4 Stellen wurden im glühenden Zustande Einhiebe gemacht, welche, vor der Jury abgebrochen, das Gefüge des Stahles zeigen sollen. (Pol. J. **208.** 404.)

Feuerfestes Futter für Cupol- und Flammöfen, nach Snelus. Das von Snelus vorgeschlagene Ofenfutter besteht aus Kalk oder Magnesia oder einer Mischung Beider mit oder ohne Zusatz von etwas Eisenoxyd. Der Raum zwischen dem Futter und dem Ofengemäuer wird mit einer Mischung von Kalk und Coaksstaub in der Weise ausgefüllt, dass nach den Ziegeln hin mehr Kohle, nach dem Futter hin mehr Kalk kommt. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** Nr. 20.)

Entschwefeln der Coakes, nach Hofmann. Man stellt auf Coakereien in einem Bleireservoir eine Lösung von saurem Chlormangan her, leitet dieselbe in die Wasserbassins und löscht mit dem Wasser die Coakes ab, wobei der Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht und etwas Chlormangan als gern gesehener Zusatz in den Coakes zurückbleibt. Auch wird hierzu eine mit kalkspathhaltiger Zinkblende abgestumpfte Chlormanganlauge verwendet. (Pol. C.-Bl. **27.** 725.)

Das Zeitalter des Stahles. Der bewunderungswürdige Fortschritt in der Anfertigung des Stahles ist noch in besonderer Art durch die ausserordentlich rasch steigende Production von Gussstahl-Güssen gehoben, die jetzt zu vielen Zwecken verwendet werden, zu denen sonst nur Eisen benutzt wurde. Der erste Versuch, eine Pflugschaar aus Tiegelguss herzustellen, schlug fehl. Dies kann aber hinfort nicht mehr behauptet werden, denn die Pittsburg-Stahlwerks-Compagnie erzeugt jetzt conische Kammräder aller Art, so gut gegossen und in jeder Hinsicht so ausgezeichnet, wie sie im Eisengusse je gemacht wurden. Auf diesen Werken fabricirte man auch leichte Artikel, z. B. 6 Unzen schwere Drehstähle, welche, wenn sie aus den Formen genommen wurden, so rein u. scharf waren, als sie von gestähltem Schmiedeeisen nur sein können. Die Zahl und die Art der leichten Stahlgüsse ist ohne Grenzen. Man garantirt die Spitzhämmer hinsichtlich ihrer Leistungen gegen alle anderen, die auf den Markt kommen, auch verwendet man viel Aufmerksamkeit auf die Anfertigung von Pochstempeln und dazu gehörigen Schuben zum Quarzpochen. (Mining and Scient. Press. **26.** Nr. 13; durch B.- u. Hüttenm.-Z. **132.** 296.)

Kitt zur Befestigung von Medaillen etc. auf Glas, von R. Franke. Metallische Gegenstände haften auf Glas fest unter Anwendung folgenden Kittes: 2 Thle. fein gepulverte Bleiglätte und 1 Thl. trocknes Bleiweiss werden innig gemischt und mit gekochtem Leinöle und Copallack zu einem knetbaren Teige verarbeitet. Auf 3 Thle. gekochtes Leinöl nimmt man 1 Thl. Copallack. Von dieser Mischung setzt man dem Gemische von Glätte und Bleiweiss so viel zu, dass es mit demselben einen zähen Teig giebt. Das Verfahren bei der Anwendung dieses Kittes ist sehr einfach, die untere Fläche der Medaille etc. wird mit dem Kitte ausgefüllt, dann dieselbe an das Glas angedrückt und der (verdrängte) Ueberschuss des Kittes mit irgend einem Instrumente entfernt. Der Kitt trocknet sehr rasch und wird sehr steif. Diese Befestigungsweise hat sich zu dem oben angegebenen Zwecke bestens bewährt. (Pol. Notizbl. **28.** 218.)

---

* Zur internationalen Ausstellung in London 1851 brachte die Firma Fr. Krupp einen Gussstahlblock im Gewichte von 2250 Kilogrm.

nach Paris im Jahre 1855	einen Gussstahlblock im Gewichte von	5000 Kilogrm.
nach London im J. 1862	„ „ „ „ „	20000 „
nach Paris im Jahre 1867	„ „ „ „ „	40000 „
nach Wien im Jahre 1873	„ „ „ „ „	52500 „

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 35. **Chemisches Central-Blatt.** 27. August 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. A. Groshans, Ueber die *Natur der Elemente.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 704.)

Heinr. Baumhauer, Ueber das *natürliche System der chemischen Elemente.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 652.)

Ch. Tomlinson, Ueber die *Einwirkung fester Körper auf mit Gas übersättigte Lösungen.* (Philos. Magaz. [4] **45**. 276.)

Heinr. Baumhauer, Ueber die *Affinität des Broms zum Sauerstoff.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 598.)

J. C. Glashan, Ueber *fractionirte Destillation.* (Philos. Magaz. [4] **45**. 273.)

Roux u. Sarrau, Ueber die *Verbindungswärme der explosiven Körper.* (C. r. **77**. 138.)

Jul. Thomsen, Untersuchung über d. *Wärmetönung beim Auflösen verschiedener fester, flüssiger und luftförmiger Körper in Wasser.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 710.)

Jul. Thomsen, Die *Wärmeentwicklung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 697.)

Jul. Thomsen, Ueber Berthelot's Untersuchung über die *Chlorwasserstoffsäure.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 717.)

3. Anorganische Chemie.

T. Wills, Ueber einen verbesserten *Ozonerzeuger.* (Chem. N. **27**. 292; Ber. Chem. Ges. **6**. 769.)

C. Rammelsberg, Ueber das *Verhalten des Ozons zum Wasser.* Vf. hat reines Ozon, auf verschiedenem Wege bereitet, durch Wasser geleitet. In keinem Falle zeigte das Wasser nachher die Ozonreaction. Diese mit den Angaben von Carius sowie Engler und Nasse im Widerspruch stehenden Beobachtungen haben Carius veranlasst, hervorzuheben, dass der Nachweis von Ozon in Wasser nur dann gelingt, wenn man ozonreiche Gasgemenge anwendet. Er kommt nochmals auf seine Untersuchung des Ozonwassers von Krebs, Kroll u. Co. (C.-Bl. 1872. 232) zurück und sagt, dass er zunächst nicht beurtheilen könne, inwieweit seine damals erhaltenen Resultate durch diesen Fund beeinträchtigt werden. Die Darstellung jenes Wassers sei ihm nicht bekannt. Rammelsberg hat Proben von „concentrirtem Ozonwasser" von Krebs, Kroll und Co. untersucht und allerdings einen schwachen Geruch bemerkt; auch zeigte dasselbe die Ozonreactionen, jedoch nicht sonderlich intensiv, überdies gab das Wasser aller Flaschen mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber. Leitet man einen Luftstrom durch Chlorkalklösung und dann durch Wasser, so nimmt dasselbe eine geringe Menge unterchloriger Säure auf, und zeigt gegen Reagentien genau dasselbe Verhalten, wie das untersuchte Ozonwasser. Vf. bemerkt schliesslich, dass das Ozonwasser von Behrens u. Jacobsen (C.-Bl. 1873. 338) geradezu für eine verdünnte Auflösung von unterchloriger Säure erklärt wird. (Ber. Chem. Ges. **6**. 603.)

J. Dewar u. W. Dittmar, Ueber die *Dampfdichte des Kaliums*. Die Vff. schliessen aus ihren Versuchen, dass die Dampfdichte des Kaliums bei 1040° (Deville) das 45fache der Dichte des Wasserstoffs nicht übersteige, und dass demzufolge das Kaliummolekül zwei Atome enthalte. (Ber. Chem. Ges. **6**. 572.)

E. Priwoznik, Ueber eine *durch schwefelhaltiges Mineralwasser bewirkte Veränderung von Gusseisen*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 126; C.-Bl. 1873. 210.)

Pellet bemerkt in Bezug auf eine Mittheilung von Merget über die *Reduction der Platinsalze durch Wasserstoff*, dass, wie er schon früher gezeigt, Silbersalze durch reines Wasserstoffgas nicht reducirbar sind, wohl aber, wenn das Wasserstoffgas Spuren von Arsen, Antimon, Schwefel etc. enthält. Ebenso verhält sich das Platin; auch seine Lösungen sind durch Wasserstoffgas nicht reducirbar. (C. r. **77**. 112.)

H. Debray, Ueber die *Dissociation des rothen Quecksilberoxyds*. (C. r. **77**. 123.)

Th. Carnelley, Ueber die *Vanadate des Thalliums*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 323; C.-Bl. 1873. 226.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

C. Schorlemmer, Ueber *Steinkohlenheptan*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 319; C.-Bl. 1873. 226.)

Richard Wagner und **B. Tollens**, Ueber *Diallyl* und Versuche zur *Gewinnung von Allylbenzol*. Wie schon früher (C.-Bl. 1867. 422) Fittig und Bigot vergebens versuchten, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Allyljodür das Radical Allyl in das Benzol einzuführen, so hatten auch die Versuche der Vff., welche zu gleichem Zwecke Brombenzol und Allylbromür anwendeten, nicht den gewünschten Erfolg, wenigstens konnten sie eine Verbindung von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Allylbenzols nicht isoliren. Dagegen erhielt man durch Fractionirung der unterhalb 100° siedenden Antheile des Reactionsproductes einen Kohlenwasserstoff, der sich als *Diallyl* erwiesen hat; er wurde durch die Untersuchung des Tetrabromürs, $C_6H_{10}Br_4$, identificirt. Es ist den Vffn. ferner gelungen, das Diallyl auch ohne Anwendung von Brombenzol sowohl aus Allylbromür als auch aus Allyljodür darzustellen und zwar auf verschiedenen Wegen. Das so erhaltene Diallyl hatte immer dieselben Eigenschaften, woraus sich ergiebt, dass Allylbromür u. Allyljodür analoge Structuren haben müssen, nämlich $CH_2=CH-CH_2Br$ und $CH_2=CH-CH_2J$ (vgl. Kekulé u. Rinne und Philippi u. Tollens C.-Bl. 1873. 499 u. 532.) Ferner scheint es hiernach, dass dem Diallyl wirklich die Formel $(CH_2=CH-CH_2)=(CH_2-CH=CH_2)$ zukommt, obwohl immer noch einige Bedenken dem entgegenstehen. Diese Bedenken werden von den Vffn. schliesslich kurz angeführt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 588.)

Harry Grimshaw u. **Carl Schorlemmer**, Ueber die *Oenanthylsäure* u. den *normalen Heptylalkohol*. Die Vff. haben die aus Oenanthol und die aus normalem Heptan erhaltenen Oenanthylsäuren mit einander verglichen u. fast völlige Uebereinstimmung (mit Ausnahme des Kupfersalzes) gefunden. — Ferner haben sie nach dem Verfahren von Lieben u. Rossi Heptylalkohol aus Oenanthol dargestellt, indem sie dieses mit der 50fachen Menge Wasser zusammenschüttelten und dem Gemische allmälig Natriumamalgam u. verdünnte Schwefelsäure zusetzten. Der so erhaltene Alkohol bildet eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruche. Sdp. 175—177°. (Bouis u. Carlet haben durch Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Oenanthol Heptylacetat u. daraus den Alkohol gewonnen, welcher nur bei 165° siedet; Schorlemmer hat dies bestätigt gefunden.) Der hohe Siedepunkt ist daher wohl ein weiterer Beweis, dass dieser Alkohol und folglich auch die Oenanthylsäure normale Verbindungen sind. (Ber. Chem. Ges. **6**. 596.)

Lorin, Ueber die Einwirkung der *Oxalsäure auf mehratomige Alkohole*. Oxalsäure und Glycerin geben *Oxalin*. Dies ist ein fester, weisser, hygroskopischer Körper, schmilzt in höherer Temperatur, stösst dann Dämpfe aus und zersetzt sich in Kohlenoxyd unter Zurücklassung von Glycerin. Mit Ammoniak giebt er Oxamid. — Mit dem Mannit giebt die Oxalsäure eine ähnliche Verbindung. Auch mit dem Glykol. (C. r. **77**. 129; Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 367.)

T. Morawski, Ueber die *Monochloritamalsäure*. Vf. behandelte Itaconsäure nach derselben Methode, wie Gottlieb Citracons. (C.-Bl. 1871. 661), und erhielt eine Säure, welche er entsprechend der Monochlorcitramalsäure *Monochloritamalsäure* nennt, $C_5H_7ClO_5$. Sie bildet farblose Krystalle von stark saurem Geschmacke und ist übrigens leicht zersetzbar. (Journ. pr. Chem. [N.F.] **7**. 158.)

H. Hlasiwetz u. **J. Kachler** bemerken nachschriftlich zu ihren Untersuchungen über *Derivate der Sulphocarbaminsäure* (C.-Bl. 1872. 532; Ann. Chem. Pharm. **166**. 137), dass diese Verbindungen mit Ausnahme des Anilinderivates bereits im Jahre 1842 von Zeise entdeckt und beschrieben worden sind. Ihre Resultate sind, was die Eigenschaften und die

empirischen Formeln der Verbindungen angeht, vollkommen gleichlautend mit denen von Zeise, der die erste Verbindung, von der sie ausgingen, aus Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und absolutem Alkohol erhalten hatte. Damit erklärt sich auch die Rolle des Camphers und anderer in Schwefelkohlenstoff löslicher Körper bei ihrer Bildung, die wohl nur darin besteht, dass diese letzteren die Löslichkeit des entstehenden Ammoniumsalzes vermindern und es deshalb zum Krystallisiren bringen. Ueber die Constitution dieser Verbindungen halten die Vff. ihre Ansicht aufrecht, und da bei Gmelin IV. 479 mehrere derselben mit einem Fragezeichen angeführt sind, so dürfte die Arbeit der Vff. keine ganz überflüssige Bestätigung der schönen und exacten Versuche Zeise's gewesen sein. (Ber. Chem. Ges. **6**. 607.)

W. N. Hartley, Ueber das *Verhalten von Acetamid zu Natriumalkoholaten.* Vf. hoffte mittels einer durch die Gleichung

$$C_2H_3O.H_2N + CH_3NaO = C_2H_3NaO_2 + CH_3.H_2N$$

darstellbaren Reaction Methylamin zu erhalten. Eine Lösung von Natrium in reinem Methylalkohol wurde mit einer methylalkoholischen Lösung von Acetamid in der dem Na entsprechenden Aequivalentmenge versetzt u. das Gemisch (aus welchem etwas Ammoniakgas entwichen war) der fractionirten Destillation bis auf 200° unterworfen. Die alkalischen Destillate wurden auf Platinsalze verarbeitet und diese analysirt; keines gab Zahlen, die denen des Methylaminplatinsalzes nahe kamen. Aehnliche Versuche, in welchen der Methylalkohol durch Aethyl- und dann durch Amylalkohol ersetzt war, gaben ebenfalls negative Resultate. Es wurde in allen Fällen mit reinen möglichst wasserfreien Materialien und unter Ausschluss der atmosphärischen Luft gearbeitet. Beim Eingiessen der gelinde erwärmten Lösung von Acetamid in Aethylalkohol in die Natrium-Aethylatlösung entsteht ein schöner, federig gruppirter krystallinischer Niederschlag, der aber nichts weiter ist als krystallisirtes Acetamid, überzogen mit Natriumäthylat. Man kann diese sonderbare Substanz bis auf 200° erhitzen, ohne dass selbe eine Veränderung erlitte. (Chem. N. **27**. 292; Ber. Chem. Ges. **6**. 770.)

M. Nencki, Zur Kenntniss des *Sulphoharnstoffes.* Sulphoharnstoff giebt mit der äquivalenten Menge Cyanquecksilber eine Verbindung von der Formel $CSN_2H_4C_2N_2Hg$. Diese wird durch Kochen mit Wasser entschwefelt und giebt *Dicyanamid* (Hofmann). Die Quecksilberverbindung zersetzt sich nämlich zuerst nach der Gleichung:

$$CSN_2H_4C_2N_2Hg = CN_2H_2 + 2(CNH) + HgS$$

und das so entstandene Cyanamid geht dann durch Polymerisation in Dicyanamid über. Die hierdurch erzielte Entschwefelung des Sulphoharnstoffes mittels Cyanquecksilber ist eine sehr glatte. Vf. hat auf diesem Wege grössere Mengen von Dicyanamid dargestellt. — Mit Essigsäureanhydrid giebt der Sulphoharnstoff Monoacetyl-Sulphoharnstoff mit der Formel $CS(C_2H_3O)H_3N_2$. Dieser löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser und Aether, schmilzt bei 11,5° (uncorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit und giebt ein Chloroplatinat. — Schliesslich bemerkt Vf., dass er unabhängig von Mály u. Volhard (C.-Bl. 1873. 218, 259) ebenfalls den Chloracetylharnstoff dargestellt und analysirt hat. (Ber. Chem. Ges. **6**. 598.)

H. Ljubavin, Ueber das *Valeritrin*, ($C_{15}H_{27}N = 3C_5H_{10}O + NH_3—3H_2O$). Dieses wird durch Erwärmen von 1 Vol. Valeral mit 2 Vol. alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf 150° erhalten. Das pikrinsaure Salz stellt lange gelbe Nadeln vor, welche bei 129—130° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer löslich sind, leicht beim Erwärmen. Die freie Base wird in reinem Zustande als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von grossem Dispersionsvermögen erhalten, welche unzersetzt bei 250—260° siedet und erwärmt dem Coniin ähnlich riecht; sie ist leicht löslich in Weingeist, Aether und schwachen Säuren, kaum löslich in Wasser oder wässrigen Alkalien; die Salze krystallisiren meistens nicht und werden durch Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, beim Kochen zersetzt. Natrium ist selbst bei 250° auf Valeritrin ohne Einwirkung; überhaupt zeigt letzteres grosse Beständigkeit. Das Chloroplatinat $2(C_{15}H_{27}N.HCl) + PtCl_4$ krystallisirt in durchsichtigen, spröden, orangefarbenen Körnern, welche in Weingeist leicht löslich sind, wenig in Wasser und Aether; in siedendem Wasser schmilzt es zu einem aufschwimmenden, allmälig in Lösung gehenden Oele. Mit Sublimat bildet die Chlorwasserstoffverbindung ein Doppelsalz, $C_{15}H_{27}N.HCl + HgCl_2$, in rhomboëdrischen Krystallen, welche in siedendem schwachen Weingeist sich lösen und bei 86—88° schmelzen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 565.)

Reihe der aromatischen Körper.

F. Beilstein u. **A. Kuhlberg,** Ueber *Trinitro-Naphtaline.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 647.)

C. Hintze, Krystallographische Untersuchungen über *Naphtalinderivate.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 593.)

J. B. Battershall, Ueber einige neue *Verbindungen der Naphtalingruppe.* (Ann. Chem. Pharm. **168**. 114; C.-Bl. 1872. 485.)

A. Michaelis, Ueber *aromatische Phosphorverbindungen.* Vf. stellte *Phosphenyl-*

chlorid, $PCl_2—C_6H_5$, dar, indem er ein dampfförmiges Gemenge von Benzol und Phosphorchlorür durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes glühendes Rohr leitete. Der Körper ist eine sehr beständige, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von einem intensiven, zugleich an Phosphorwasserstoff u. Salzsäure erinnernden Geruche. Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft unter Bildung der entsprechenden Hydroxylverbindung und Abscheidung einer geringen Menge eines rothen, sehr übelriechenden Körpers. Mit Chlor bildet es sofort eine feste gelbliche, mit Brom eine gelbrothe, an der Luft eine feste weisse krystallinische Masse. Die Verbindung eröffnet die Aussicht auf eine neue Reihe interessanter aromatischer Derivate. Vf. wird zunächst die beiden Chloratome durch Wasserstoff und durch Sauerstoff zu ersetzen suchen, um so zum Phosphanilin und zu $PO_2C_6H_5$ zu gelangen. Auch gedenkt er die homologen Verbindungen des Toluols und Xylols, welche viele Isomere voraussehen lassen, zu untersuchen oder untersuchen zu lassen. Ebenso wird er die Einwirkung der Paraffine CH_4, C_2H_6 auf Phosphorchlorür studiren. (Ber. Chem. Ges. **6**. 601.)

In Fortsetzung seiner Untersuchungen hat Vf. das Phosphenylchlorid und einige Säurederivate genauer untersucht. Das *Phosphenylchlorid* ist eine farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 222° (uncorr.) siedet. Der durchdringende an Phosphorwasserstoff erinnernde Geruch derselben scheint mehr einem Zersetzungsproducte der Dämpfe derselben mit feuchter Luft, als der Verbindung selbst anzugehören. Spec. Gew. 1,319 bei 20°. Diese sehr reactionsfähige Substanz verbindet sich leicht mit Chlor, Brom und mit Sauerstoff. — *Phosphenyltetrachlorid*, $C_6H_5PCl_2.Cl_2$. Phosphenylchlorid erwärmt sich mit trocknem Chlor sofort, so dass mit kaltem Wasser gut gekühlt werden muss, und es bilden sich feine weisse Nadeln, welche rasch zunehmen und die Flüssigkeit in einen Brei verwandeln. Nach längerem Einleiten, häufigem Durchstechen der oberen festen Kruste und Umrühren erhält man eine trockne Masse, welche nur durch überschüssiges Chlor gelb, und zwar noch etwas intensiver als Phosphorsuperchlorid, gefärbt erscheint. Durch einen Kohlensäurestrom kann diese Färbung nicht entfernt werden, wohl aber durch Krystallisation aus Phosphorchlorür oder Phosphenylchlorid. Das Phosphenyltetrachlorid schmilzt bei 73° zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Höher erhitzt sublimirt es theilweise unverändert, theilweise zerfällt es in Chlor und Phosphenylchlorid. Mit Wasser zersetzt es sich unter lebhaftem Zischen, indem sich zuerst Phosphenyloxychlorid als ölige Flüssigkeit ausscheidet, welche ihrerseits weiter in Phosphenylsäure sich umsetzt. An feuchter Luft gehen ebenfalls die nämlichen Umsetzungen vor sich. Diese Verbindung verhält sich also mit Ausnahme ihrer Schmelzbarkeit ganz analog dem Phosphorsuperchlorid. — *Phosphenylchlorobromid*, $C_6H_5PCl_2.Br_2$. Lässt man unter gutem Abkühlen 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Phosphenylchlorid fliessen, so erhält man ohne irgend welche Gasentwicklung eine feste, trockene, gelbrothe Masse, welche in ihrem Aussehen dem Phosphorsuperbromid sehr ähnlich ist. Diese Verbindung zeichnet sich durch ihre verhältnissmässig grosse Beständigkeit aus. Sie schmilzt erst bei ca. 208° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, sublimirt aber schon von 130° an völlig unzersetzt in fächerförmig gruppirten gelbrothen Krystallen. Beim Erwärmen nimmt die Verbindung vorübergehend eine dunkelrothe Färbung an. Mit Wasser oder mit Oxalsäure bildet sich nicht allein Phosphenyloxychlorid, sondern auch eine höher siedende bromhaltige Substanz, welche sich mit Wasser in Bromwasserstoff und Phosphenylsäure zersetzt. Vermuthlich tritt daher hier eine ähnliche Umsetzung ein, wie sie für PCl_3Br_2 v. Geuther (Jahresber. 1870. 277) und dem Vf. nachgewiesen ist:

$$3PCl_3Br_2 + 3H_2O = 2POCl_3 + POBr_3 = 3ClH + 3BrH.$$

Zur näheren Untersuchung der Verbindung $C_6H_5PBr_2O$ fehlte dem Vf. augenblicklich die nöthige Menge Substanz. Mit genug Wasser setzt sich das Phosphenylchlorbromid in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Phosphenylsäure um. — *Phosphenylchlorotetrabromid*, $C_6H_5PCl_2.Br_4$. Diese der Verbindung PCl_3Br_4 (Ber. Chem. Ges. **5**. 411) analoge Substanz, bildet sich unter lebhafter Erwärmung, wenn man noch 1 Mol. Brom zu der vorigen Verbindung hinzubringt. Anfangs breiartig erstarrt das Gemisch bald zu einer schön rothen, trocknen Masse. Mit Wasser zersetzt sich dieselbe in Phosphenylsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und freies Brom. — *Phosphenyloxychlorid*, $C_6H_5PCl_2O$. Phosphenyloxychlorid nimmt leicht, besonders beim Erwärmen, Sauerstoff auf, indem sich das betreffende Oxychlorid bildet. Dasselbe ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit, welche bei 260° (uncorr.) nicht ganz ohne Zersetzung siedet. Sie hat einen schwachen, an Obst erinnernden, durchaus nicht unangenehmen Geruch. Ihr spec. Gew. bei 20° ist 1,375. Mit Wasser zersetzt sie sich, bei Weitem langsamer als Phosphoroxychlorid, in Salzsäure und Phosphenylsäure. Die nämliche Verbindung wird durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid durch Oxalsäure erhalten. Die Siedepunktsdifferenz zwischen Phosphenyloxychlorid und Phosphenylchlorid 260—222 = 38° ist nahezu dieselbe wie zwischen Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür 110—78 = 32°. — *Phosphenylsäure*, $C_6O_5PO(OH)_2$. Diese sehr schöne Verbindung ist das Endproduct der Zersetzung aller beschriebenen Derivate des Phosphenylchlorids durch Wasser. Fügt man zu Phosphenyltetrachlorid nicht zuviel Wasser, so erstarrt die Flüssig-

keit beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen dieser Säure. Sie ist einige Male aus Wasser umkrystallisirt völlig rein und bildet dann perlmutter- bis glasglänzende schneeweisse Blättchen, welche mit den Gypsspaltungsstückchen viel Aehnlichkeit haben. Sie schmilzt bei 158° zu einer farblosen Flüssigkeit; höher erhitzt zersetzt sie sich unter Schwärzung. In Wasser und in Alkohol löst sie sich leicht, ist aber an der Luft vollkommen beständig. Das Silbersalz, $\mathrm{C_6H_5PO(OAg)_2}$, bildet sich, wenn man die Lösung der Säure mit salpeters. Silber versetzt und vorsichtig Ammoniak hinzufügt, als weisser, sehr voluminöser Niederschlag, welcher auch nach dem Trocknen noch äusserst leicht ist. Dieses Salz ist in Wasser etwas, aber sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Salpetersäure und in Ammoniak. Die Phosphenylsäure oder Benzolphosphorsäure wird sich ähnlich wie die Benzolsulphonsäure nitriren, amidiren etc. lassen und so für sich der Ausgangspunkt einer neuen Reihe von Verbindungen sein. (Ber. Chem. Ges. **6.** 816.)

Henry E. Armstrong, Untersuchungen über *Isomerie-Verhältnisse in der Phenolreihe.* Da in neuerer Zeit vielfach nach dieser Richtung hin gearbeitet wird, so stellt Vf. in Folgendem seine neuesten Versuche zusammen.

Derivate des β-Dinitrophenols. Es werden Chlor-, Brom- und Jod-β-Dinitrophenol dargestellt und zwar durch directe Einwirkung der betreffenden Halogene auf β-Dinitrophenol — ersteres aber bei Gegenwart von Fünffachchlorantimon, wogegen letzteres unter gleichzeitiger Anwendung von Quecksilberoxyd geschah. Das Chlor-β-Dinitrophenol ist wohl mit dem Dubois'schen, bei 81° schmelzenden Dinitrochlorphenol identisch. Das Ansehen, sowie die Zusammensetzung der Salze (es wurden die Natron-, Kali-, Ammon- und Barytsalze dargestellt und analysirt) ist im Allgemeinen vollständig mit den von Dubois und Anderen angegebenen Beschreibungen in Uebereinstimmung zu bringen, nur sei bemerkt, dass dem Kalisalze eine entschieden dunklere, mehr carmoisinrothe Färbung zukommt, wie nach des Vfs. Erfahrung dem direct aus Chlorphenol dargestellten Chlordinitrophenol. Die mehrmals aus Wasser u. auch nachher aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmolz immer bei ungefähr 88°, auch nachdem sie in warmer Salpetersäure aufgelöst, mit Wasser ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt worden war. Das Aethylsalz schmolz bei 56°, wogegen nach Petersen's Angabe das aus dem Dubois'schen Chlordinitrophenol dargestellte Aethylsalz bei 54—55° schmilzt. Hiernach ist es wohl mindestens sehr wahrscheinlich, dass die von dem Vf. erhaltene Verbindung mit der Dubois'schen identisch ist, es sollen aber gelegentlich grössere Quantitäten davon dargestellt und dieses noch strenger bewiesen werden. Das Brom-β-Dinitrophenol ist eine bei 106° schmelzende, aus heissem Wasser in feinen hellgelben Nadeln sich abscheidende Verbindung. Dessen Kalksalz ist in heissem Wasser sehr leicht, aber in kaltem Wasser sehr schwer löslich; es bildet feine, seideglänzende, orangegelbe Nadeln, welche lufttrocken auch Moleküle Krystallwasser enthalten. Das Kalisalz stellt entweder feine orangegelbe Nadeln oder flache prismatische Krystalle dar, welche in in heissem Wasser leicht, in kaltem aber sehr schwer löslich sind, es enthält ein Molekül Krystallwasser. Durch Bromirung und nachherige Nitrirung des Phenols erhielt Körner ein angeblich bei 78° schmelzendes Bromdinitrophenol, welches augenscheinlich das Analogon des Dubois'schen Chlordinitrophenols ist. Hiermit aber ist das aus β-Dinitrophenol erhaltene Brom-β-Dinitrophenol unzweifelhaft isomer. Das Jod-β-Dinitrophenol schmilzt bei 113° u. scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung in Gestalt feiner, kurzer, gelber Nadeln ab. Dessen Kalisalz bildet prachtvolle, schwerlösliche carmoisinrothe Nadeln, welche, in der Lösung suspendirt, das Licht metallisch grün, nach anderen Richtungen gesehen, goldgelb zurückwerfen.

Bromdinitrophenol aus Trinitrophenol. Durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von Brom, Wasser und Trinitrophenol hat Vf. ein Bromdinitrophenol erhalten, welches nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung, Aussehen und Verhalten des Kalksalzes zu urtheilen mit dem Brom-α-Dinitrophenol, welches zuerst von Laurent aus Brom und α-Dinitrophenol dargestellt wurde, identisch ist. Bekanntlich ist das von Stenhouse aus Trinitrophenol dargestellte Chlordinitrophenol (schmilzt angeblich bei 103°) von dem Vf. (C.-Bl. 1872. 487) als mit dem aus α-Dinitrophenol u. Chlor entstehenden Chlordinitrophenol isomer beschrieben. Nun aber hat Petersen eben die Angabe in Zweifel gezogen (Ber. Chem. Ges. **6.** 369); nach ihm soll bei der Einwirkung des Chlorjods auf Trinitrophenol das bei 111° schmelzende Chlordinitrophenol entstehen, zugleich aber geringere Mengen des bei 81° schmelzenden Isomeren. Aus eigener Beobachtung kann Vf. auch diese von ihm entdeckte Bildung des Dubois'schen Chlordinitrophenols bestätigen, aber über die Natur des Hauptproductes möchte er sich einstweilen nicht aussprechen, bis er es gründlich untersucht hat, was anzufangen ihm erst vor Kurzem möglich wurde, u. zugleich auch das vergleichende Studium der aus den Mono- und Dichlorphenolsulphons. erhaltenen Nitrirungsproducte beendigt hat. Bei dieser Gelegenheit möchte Vf. bemerken, dass seine Hauptbestrebungen sich jetzt dahin richten, die Sulphonsäuren, welche aus substituirten Benzolen und Phenolen mittels Schwefelsäure und Chlorhydroschwefelsäure, $\mathrm{SO_3HCl}$, respective erhalten werden, worüber er schon einige vorläufige Angaben gemacht hat, vergleichend zu studiren.

Jodirte Nitrophenole. Ausser einzelnen Angaben Körner's ist fast gar nichts über

diese Körperklasse bekannt. Vf. hat nun um so eher deren Studium aufgenommen, da es ihm höchst wahrscheinlich erschien, dass sich doch werthvolle Erfahrungen einsammeln lassen würden, unternähme man eine strenge Vergleichung besonders der physikalischen Eigenschaften der correspondirenden gechlorten, gebromten und jodirten Nitrophenole. Im Folgenden sind seine bis jetzt gemachten Beobachtungen kurz beschrieben. Jod-α-Dinitrophenol wurde aus α-Dinitrophenol, Jod u. Quecksilberoxyd nach der Methode von Hlasiwetz u. Weselsky dargestellt. Aus einer heissen, wässerigen Lösung umkrystallisirt bildet es lange, haarfeine, citronengelbe Nadeln, welche bei ungefähr 106° schmelzen. Es wurden eine Anzahl Salze dargestellt, welche an anderem Orte beschrieben werden sollen; nur sei erwähnt, dass das Kalisalz prachtvolle rothe, monokline Tafeln bildet, welche sich gewöhnlich sägenförmig an einander reihen; es ist dieses Salz ein besonders charakteristisches. Nach Körner ist das von ihm aus α-Dinitrophenol, Jod und Jodsäure erhaltene Joddinitrophenol eine bei 114° schmelzende Verbindung, welche aus heissem Wasser in fast farblosen, farnkrautartigen Blättchen krystallisirt. Offenbar war sein Product stark mit unangegriffenem α-Dinitrophenol verunreinigt. Durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazodinitrophenol hat Vf. ein Joddinitrophenol gewonnen, welches denselben Schmelzpunkt wie das Jod-α-Dinitrophenol besitzt; es haben seine Salze dieselbe Zusamensetzung wie diejenigen des Jod-α-Dinitrophenols, auch sind sie im Aussehen nur daran zu unterscheiden, dass das Kali- und Kalksalz eine bräunliche Färbung zeigen, welche wohl durch Spuren noch anhängender harziger Beimengungen bedingt wird. Es bestätigt somit diese Beobachtung die Angabe Faust's, wonach durch die Einwirkung der Salzsäure auf Diazodinitrophenol dasselbe Chlordinitrophenol gewonnen wird, wie aus α-Dinitrophenol und Chlor. Aus den zwei isomeren Mononitrophenolen ist es dem Vf. bis jetzt nicht gelungen, die betreffenden Monojodnitrophenole nach der Methode von Hlasiwetz u. Weselsky darzustellen. Obschon die berechnete Menge Jod angewandt wurde, so bildete sich doch in beiden Fällen das Dijodnitrophenol, u. es blieb ein Theil des Nitrophenols unangegriffen. Es sind diese zwei Dijodnitrophenole schon von Körner beschrieben worden, und Vf. kann seine Beobachtungen darüber bestätigen. Ein Versuch, die monojodirte Verbindung aus dem flüchtigen Nitrophenol mittels Jod und Jodsäure darzustellen, lieferte auch bei 97—98° schmelzendes Dijodnitrophenol. Es lassen sich, wie es scheint, aus dem Orthojodphenol Körner's die zugehörigen Mono- und Dinitrojodphenole erhalten, aber des Vfs. Versuche hierüber sind noch nicht zu Ende geführt. Schliesslich bemerkt er noch, dass die Phenolparasulphonsäure sich dem Jod und Quecksilberoxyd gegenüber ebenso verhält, wie dem Brom gegenüber, es entsteht hauptsächlich Dijodphenolsulphonsäure, obschon blos die zur Bildung der monojodirten Säure nöthige Menge angewandt wird. (Ber. Chem. Ges. **6**. 649.)

Peter Griess, Ueber *aromatische Amidosäuren mit Alkoholradicalen*. In Fortsetzung seiner früheren Versuche (C.-Bl. 1873. 151) hat Vf. nun auch in aromatischen Amidosäuren 3 At. H durch Alkoholradicale ersetzt. Die dadurch erhaltenen Verbindungen unterscheiden sich aber von den a. a. O. beschriebenen, einfach und zweifach substituirten wesentlich dadurch, dass sie nicht mehr die Eigenschaften von Säuren zeigen, sondern sich ganz wie organische Basen verhalten. Sie scheinen am nächsten derjenigen Klasse von Körpern zu stehen, deren erster Repräsentant, $C_8H_{17}NO_2$, von Hofmann (C Bl. 1862. 841) dargestellt worden ist, und zu welcher bekanntlich auch das Oxyneurin von Liebreich und das damit identische Betain von Scheibler gehört. Deshalb nennt er diese Basen auch *Betaine*. Es wurden dargestellt: 1. das *Trimethylbenzbetain*, $C_7H_4(CH_3)_3NO_2$, durch Einwirkung von Amidobenzoësäure auf Jodmethyl. Dieses geht durch Erhitzen für sich in den isomeren *Dimethylamidobenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_4\begin{cases}CO_2.CH_3\\N(CH_3)_2,\end{cases}$ über, welcher mit starken Mineralsäuren oder auch mit alkoholischer Kalilauge zum Kochen erhitzt, sich in *Dimethylamidobenzoësäure* u. Methylalkohol zerlegt. 2. Das *Trimethylanisbetain*, $C_8H_6(CH_3)_3NO_3$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidoanissäure. Auch dieses geht beim Erhitzen in den *Methyläther der Dimethylamidoanissäure*, $C_6H_3\begin{Bmatrix}CO_2.CH_3\\O\quad CH_3\\N\ (CH_3)_2\end{Bmatrix}$, über. Von den beiden Basen wurden ausserdem die Jodwasserstoffverbindung sowie das Chloroplatinat dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 585.)

C. Engler und **H. Heine**, Ueber die Einwirkung des *Ammoniaks und seiner Abkömmlinge auf die Ketone* bei Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen. Durch Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von wasserfreier Phosphors. auf siedendes *Acetophenon* erhielten die Vff. der Hauptsache nach 2 Producte: Eine stickstoffhaltige *basische Verbindung* und einen neuen Kohlenwasserstoff. Die Base wurde nach Analogie mit dem Acetonin, welches Städeler aus Aceton mit Ammoniak erhielt, *Acetophenonin* genannt. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in Form von feinen, ineinander verfilzten Nadeln, sie schmilzt bei 130°, stärker erhitzt sublimirt sie vollkommen unzersetzt. Sie ist von grosser Beständigkeit und im Allgemeinen wenig reactionsfähig. Ueber eine mehrere Zoll lange Schicht von glühendem Natronkalke lässt sie sich ohne wesentliche Zersetzung destilliren,

auch wird sie beim Kochen mit einem Gemische von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, oder auch in Eisessig gelöst, von freier Chromsäure nicht merklich angegriffen. Die Analyse stimmt annähernd mit der Formel $C_{24}H_{19}N$, doch können sich die Vff. noch nicht mit Bestimmtheit für Aufstellung einer Formel entscheiden. Von der Base wurden dargestellt: das salzsaure Salz u. ein Nitro-Acetophenonin, $NC_{24}H_{16}(NO_2)_3$. Der oben erwähnte Kohlenwasserstoff, welcher zugleich mit der Base entsteht, ist wahrscheinlich *Triphenylbenzol*, $C_6H_3(C_6H_5)_3$, und hat sich vielleicht auf ganz analoge Weise wie das Mesitylen aus dem Aceton durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 3 Mol. Acetophenon gebildet:

$$3\,C_6H_5.CO.CH_3 = 3(C_6H_5.C.CH) + 3\,H_2O.$$

Ob nun allerdings die drei Phenylgruppen in diesem Kohlenwasserstoffe gerade die Stellung 1.3.5. haben, wie man für die drei Methyle im Mesitylen ohne besonders triftige Gründe annimmt, wollen die Vff. dahingestellt sein lassen. Sie sind der Ansicht, dass sich durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf 1 Mol. Acetophenon zunächst das Acetenylbenzol von Glaser gebildet hat. Dieses letztere, als *Phenylacetylen* aufgefasst, kann sich dann gerade so zu Triphenylbenzol polymerisirt haben, wie das Acetylen unter Umständen zu Benzol polymerisirt wird. Ein Grund aber, weshalb sich die Phenylgruppen hierbei gerade in die Stellung 1.3.5 begeben müssen, ist nicht einzusehen; denn ebenso gut kann die Stellung 1.2.4. entstehen. Dasselbe gilt auch natürlich für das Mesitylen. Das Triphenylbenzol krystallisirt aus Aether in wohl ausgebildeten, kurzen, prismatischen Krystallen, wie es scheint, des rhombischen Systemes. Sein Schmelzpunkt liegt bei 167—168°; erst bei sehr hoher Temperatur fängt die geschmolzene Masse an, zu destilliren. Es ist leicht löslich in absolutem Alkohol und in Benzol, schwer löslich in kaltem Aether, leichter in kochendem. Von oxydirenden Agentien wird es nur sehr schwer angegriffen. Rothe rauchende Salpetersäure, auch Brom wirken darauf ein und bilden Substitutionsproducte. Durch einen directen Versuch haben sich die Vff. endlich davon überzeugt, dass das Triphenylbenzol sich blos durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Acetophenon bildet, dass also das Ammoniak bei seiner Entstehung Nichts zu thun hat. Trägt man nämlich in Acetophenon wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Portionen ein u. kocht am Rückflusskühler, so entsteht eine schmierige Masse, aus welcher sich nach deren Destillation mittels Aether ebenfalls Triphenylbenzol ausziehen und in schön krystallisirter Form darstellen lässt. Durch Einwirkung von *Anilin auf Aceton* bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure erhält man ebenfalls eine Base, annähernd von der Formel $(CH_3)(C.NC_6H_5)(CH_3)$, welche nach der Gleichung $(CH_3)_2CO + H_2NC_6H_5 = (CH_3)_2C.NC_6H_5 + H_2O$ entstehen kann. (Ber. Chem. Ges. **6**. 638.)

J. Spiller, Neue Quellen des *Aethyl-* und *Methylanilins*. Bekanntlich entsteht bei der Bereitung von Hofmann's Violet (durch Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf Rosanilin oder eines seiner Salze) eine dunkel gefärbte harzige Masse, die als „Hofmann's Gummi" bezeichnet wird. Es hat bisher keine technische Anwendung gefunden, sondern wurde als Abfall betrachtet. Vf. gewinnt aus dieser Masse durch destructive Destillation Methyl- oder Aethylanilin, je nachdem Methyl- oder Aethyljodid zur Darstellung des Violets verwendet worden war. Das rohe Destillat, das etwas Ammoniak und Wasser enthält, beträgt ungefähr die Hälfte des verarbeiteten Harzes. Durch Rectification wird das erste Destillat ganz rein erhalten, in welchem Zustande es bei 200° u. bezüglich 205—210° siedet. (Ber. Chem. Ges. **6**. 572.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer**, Ueber das *Aurin*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 434; C.-Bl. 1873. 278.)

W. H. Perkin, Ueber das *Anthrapurpurin*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 425; C.-Bl. 1873. 228.)

Jul. Löwe, Ueber *Sumachgerbsäure*. Nach des Vf's. Versuchen scheint die Identität der Gerbsäure des sicilianischen Sumachs mit der Gallusgerbsäure kaum mehr in Zweifel gezogen werden zu können. Es ergiebt sich daraus, dass man sich zur Darstellung des Tannins mit günstigem Erfolge wird des sicilianischen Sumachs bedienen können, da der Gehalt dieses Materiales an Gerbsäure kein unerheblicher ist, jedenfalls dem der Galläpfel gleichkommt, wenn nicht sogar noch letztere daran übertrifft. Zur quantitativen Feststellung des Gerbstoffgehaltes des sicilianischen Sumachs, welch letzterer in der Gerberei bekanntlich eine starke Verwendung findet, kann nach vorliegenden Erfahrungen allerdings das Tannin, resp. die Galläpfelgerbsäure, zur Titerstellung verwendet werden. Zur Gewinnung des Sumach-Tannins dürfte die Methode wohl ausreichend sein, dass man den Sumach mit Wasser erschöpft, die Lösungen zur Klärung durch Flanell schlägt und dann aus ihnen durch Schütteln mit Essigäther den Gerbstoff auszieht, welcher dann aus dieser Auflösung nach Abzug des Essigäthers nach Art wie bei dem Tannin fest zu gewinnen wäre. Da der Essigäther aus dem abgezogenen ätherischen Theile, sowie aus der erschöpften rückständigen wässrigen Lösung durch Destillation fast ohne erheblichen Verlust wieder zu gewinnen ist, so kommt der höhere Preis des Extractionsmittels dabei wenig in Anschlag, und wäre dieses immer dem flüchtigen, leichter entzündlichen Aether, resp. Aetherwein-

geiste, für diesen Zweck vorzuziehen, da es angenehmer bei der Verwendung und weniger gefährlich beim Aufbewahren ist. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 128.)

R. Maly, Ueber *Sulphhydantoin* (Glykolylsulphoharnstoff). (Ann. Chem. Pharm. **168**. 133; C.-Bl. 1873. 218.)

E. L. Mayer und **C. R. A. Wright**, Ueber die *Polymeren des Morphins und deren Derivate*. Ausführlicher Bericht. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 211; C.-Bl. 1873. 278.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Schneider, Mittheilungen über die *Vertheilung des Stickstoffgehaltes in einigen Strohsorten*. (Arch. Pharm. [3] **3**. 36.)

J. König, Ueber eine *Buchenkrankheit*. (Landwirthschaftl. Vers.-St. **16**. 198.)

J. Nessler, *Aschengehalt des Holzes verschieden gedüngter Reben*. (Landwirthschaftl. Vers.-St. **16**. 185.)

C. Scheibler, Ueber das Vorkommen der *Arabinsäure (Gummi)* in den Zuckerrüben und über den *Arabinzucker (Gummizucker)*. Vf. hat bereits früher (C.-Bl. 1868. 1041) über die sogen. Metapectinsäure der Zuckerrüben berichtet, eine Säure, welche zuerst von Fremy unter dem Namen Cellulosesäure, später als Metapectinsäure beschrieben worden ist. Nähere Untersuchungen haben gezeigt, dass diese im Zellgewebe der Rüben, resp. im Safte derselben vorkommende Säure identisch mit dem arabischen Gummi oder vielmehr mit der in diesem enthaltenen Arabinsäure ist. Wir wissen von dem Pflanzengummi, dass es im Pflanzenreiche eine ausserordentliche, vielleicht ganz allgemeine Verbreitung hat, und daher findet man dasselbe auch schon längst als einen der Bestandtheile des Rübensaftes (auch wohl als Pflanzenleim bezeichnet) mit aufgeführt, ohne dass jedoch der exacte Beweis für das Vorhandensein desselben geliefert, oder die wirkliche Natur dieses Gummis festgestellt worden wäre. Die für diesen Bestandtheil der Runkelrüben früher von Fremy gegebene Bezeichnung Metapectinsäure wird nunmehr durch die Namen *Gummi*, *Rübengummi*, *Arabin* oder *Arabinsäure* zu ersetzen sein. Es lässt sich aus ihr ein Zucker abspalten, welcher ebenfalls mit dem aus arabischen Gummi gewonnenen identisch ist. Vf. wird diesen in Folge dessen nicht mehr Pectinzucker oder Pectinose, sondern *Gummizucker* oder *Arabinose* nennen. Vf. geht nun zu einer ausführlichen Beschreibung der Eigenschaften und der Darstellung der Arabinsäure über. (Ber. Chem. Ges. **6**. 612.)

Herm. Müller, Ueber das *Triticin* (vergl. C.-Bl. 1873. 422). Die Analyse des Triticins ergab die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Es wäre demnach isomer mit dem Rohrzucker. Aus der wässrigen Lösung eingetrocknet, bildet es eine gummiartige, in dünnen Blättern durchsichtige, zu einem weissen Pulver zerreibliche Masse. Es reagirt gegen Pflanzenfarben neutral, ist geruch- und geschmacklos und sehr hygroskopisch. Gewöhnlicher Luft ausgesetzt, nimmt es 10—12 p. c. Wasser auf. 0,318 Grm. Triticin, auf einem Uhrglase 2 Tage lang in einem nicht besonders feuchten Zimmer aufbewahrt, hatte 0,037 Grm. = 11,82 p. c. Wasser aufgenommen und damit eine nicht mehr pulverisirbare Masse gebildet. Dann der Kellerluft ausgesetzt, hatte es noch um 0,098 Grm. = 19,48 p. c. (im Ganzen also um 31,30 p. c.) zugenommen und war zu einem dicken Syrup zerflossen. In Wasser löst es sich in jedem Verhältnisse. In absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich. In Weingeist von 80—90 p. c. löst sich sehr wenig, in verdünnterem mehr. Aus nicht sehr conc. Lösungen lässt es sich selbst durch absoluten Alkohol nicht vollständig fällen. Seine wässrige Lösung ist linksdrehend. Erhitzt man trocknes Triticin auf 150°, so schmilzt es, entlässt Wasser und geht bei 160° vollständig in eine braun gefärbte, caramelartige, süsslich schmeckende Masse über, die sich in Weingeist löst. Es zersetzt sich auf diese Weise unvollständig auch schon bei tagelangem Erhitzen auf 130°. Kocht man wässrige Triticinlösungen einige Zeit lang, so geht das Triticin theilweise in Zucker über, und zwar geschieht dies hier rascher als beim Inulin. Eine Lösung von 0,567 Grm. Substanz in 25 C.-C. Wasser wurde ½ Stunde lang gekocht, wobei die sich entwickelnden Wasserdämpfe durch ein aufgesetztes langes Glasrohr immer wieder verdichtet wurden. Nach dem Eindampfen zur Trockne gab der Rückstand an absoluten Alkohol deutlich nachweisbaren Zucker, wenn auch in geringer Menge, ab. Viel leichter geht die Umwandlung zu Zucker in wässriger Lösung bei verstärktem Drucke vor sich. Eine Lösung von 1 Thl. Triticin in 10 Thln. Wasser wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre 2 Stunden lang auf 100° erhitzt; nach dem Oeffnen zeigte dieselbe einen süssen Geschmack und gab an absoluten Alkohol eine deutliche Menge Zucker ab, der in Alkohol unlösliche Theil bestand aus noch unverändertem Triticin. Eine 10 proc. und eine 5 proc. Triticinlösung wurden in zugeschmolzenen Röhren gleichzeitig einer Temperatur von 100° ausgesetzt, nach dem Oeffnen fand sich in der stärkeren relativ mehr Zucker vor als in der schwächeren. Eine 8 proc. Lösung war nach 6 st. Erhitzen auf 100° zum grossen Theile in Zucker verwandelt, nach weiterem 4 stünd. Erhitzen war dies vollständig geschehen. Bei 105—110° findet die Umwandlung noch rascher Statt, ferner geht dieselbe in conc. Lösungen schneller vor sich als in verdünnteren. War die Dauer der Einwirkung nicht lang genug gewesen, so fand sich in den Lösungen neben dem

gebildeten Zucker immer nur unverändertes Triticin vor, ein Zwischenproduct zwischen diesem und Zucker existirt also wahrscheinlich nicht. War die Umwandlung vollständig, so entspricht die gebildete Zuckermenge fast genau der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2(C_6H_{12}O_6)$. Hefe scheint auf Triticin keine wesentliche Einwirkung auszuüben; es gelang in keinem Falle, wässrige Triticinlösungen unter den der geistigen Gährung günstigen Bedingungen mit Hefe in Gährung zu versetzen; sehr bald trat dieselbe aber ein, nachdem etwas Diastase zugefügt worden war. Die letztere verwandelt das Triticin leicht in Zucker. — Hierauf folgt eine Beschreibung des Verhaltens zu Säuren und Alkalien etc. (Arch. Pharm. [3] **3.** 1.)

E. Schulze, Ueber *die Zusammensetzung des Wollfettes.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **7.** 163; C.-Bl. 1873. 169. 457.)

P. Petersen und **F. Soxhlet**, Ueber *die Zusammensetzung des Knorpels vom Haifische.* 8,03 p. c. organische Stoffe, 17,77 anorganische Stoffe, 74,20 Wasser. Der trockne Knorpel enthält 4,80 p. c. Stickstoff, oder auf die organische Substanz berechnet 15,4 p. c., letztere gehört also zweifelsohne der Eiweissgruppe an. Ob sie mit dem Chondrin des gewöhnlichen Knorpels identisch ist, haben die Vff. nicht untersucht. Die Aschenanalyse ergab 94,24 Chlornatrium, 0,79 Natron, 1,64 Kali, 0,40 Kalk, 0,05 Magnesia, 0,27 Eisenoxyd, 1,03 Phosphorsäure, 1,88 Schwefelsäure. Fügt man den gefundenen Kochsalzgehalt in die Zusammensetzung der frischen Substanz ein, so ergiebt sich für diese: 8,03 p. c. organische Substanz, 16,69 Kochsalz, 1,08 sonstige organische Substanz, 74,20 Wasser. Das Vorkommen eines in so hohem Grade kochsalzhaltigen Gewebes ist physiologisch höchst interessant, um so mehr, da das den Knorpel umgebende Fleisch verhältnissmässig salzarm ist. Das frische Fleisch enthält nur 1,16 p. c. unverbrennliche Bestandtheile. Es muss daher offenbar im Knorpel entweder das Kochsalz in einer chemischen Verbindung mit den Bestandtheilen des Gewebes enthalten sein, oder es müssen im Knorpel Attractionskräfte herrschen, welche einem Ausgleiche der salzreichen Knorpelflüssigkeit mit der salzarmen Fleischflüssigkeit auf dem Wege der Diffusion entgegenwirken. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **7.** 179.)

7. Analytische Chemie.

K. Haushofer, Ueber eine *mechanische Trennung zusammenkrystallisirter Körper.* (Journ. pr. Chem. [N. F.] **7.** 147.)

F. Mohr, *Messung freien Sauerstoffes.* Die hydroschweflige Säure (Schützenberger) zersetzt schwefelsaure Indigolösung augenblicklich, indem die Farbe verschwindet. Es findet hierbei aber nur Reduction des Indigopigmentes Statt, aber keine Zerstörung, wie bei Eisenchlorid und unterschwefligs. Natron. Setzt man lufthaltiges Wasser hinzu, so tritt die Farbe des Indigos sogleich wieder auf; ebenso wenn man die entfärbte Flüssigkeit schüttelt, oder nur aus einem Gefässe in ein anderes ausgiesst. Es ist zu bemerken, dass weder schweflige Säure, noch Schwefelwasserstoff, noch ihre Vereinigung oder Pentathionsäure, noch unterschweflige Säure diese Wirkung auf Indigo ausüben. Färbt man lufthaltiges Wasser mit Indigolösung, so kann man den Augenblick der vollständigen Bindung des absorbirten Sauerstoffes sehr scharf aus dem Verschwinden der letzten Spur der blauen Farbe erkennen und dadurch den freien Sauerstoff messen. Die hydroschweflige Säure bereitet man am leichtesten, wenn man schwefligs. Natron in Wasser löst, Zinkstücke oder -Schnitzel hineinlegt, Essigsäure hinzusetzt und verschlossen 1 Stunde stehen lässt. Die Flüssigkeit riecht nicht nach schwefliger Säure. Es kommt nun darauf an, ein Maass für die Wirkung der Reductionsflüssigkeit zu finden. Zu diesem Zwecke findet Vf. eine Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydammoniakalaun, die mit Rhodankalium gefärbt ist, am besten geeignet. Man hat dieser Flüssigkeit eine bestimmte Stärke zu geben, die mit dem disponiblen Sauerstoffgehalte in einer bekannten Beziehung steht. Hierauf folgt eine genaue Beschreibung des analytischen Verfahrens. (Ztschr. anal. Chem. **12.** 138.)

B. Tollens, Notiz zur *Auffindung von Schwefelverbindungen mittels des Löthrohres.* Bekanntlich ist eine der einfachsten Prüfungen zu analysirender Substanzen auf Schwefelverbindungen das Erhitzen derselben auf Kohle mit Soda in der inneren Löthrohrflamme. Merkwürdigerweise wird nirgends darauf aufmerksam gemacht, dass man zu dieser Probe sich der Gasflamme nicht bedienen darf, sondern eine Oel- oder Kerzenflamme anwenden muss, um Irrthümer zu vermeiden. Steinkohlengas enthält nämlich zuweilen so viel Schwefel, dass schon nach nur eine Minute dauerndem Blasen auf eine reine Soda letztere Silber stark schwärzt, während bei Anwendung einer Kerzenflamme dies nie gelingt. Obiges war übrigens zu vermuthen, da eine an einem Platindraht geschmolzene Sodaperle als Mittel benutzt wird, den Schwefel des Gases zum Zwecke der Nachweisung zu fixiren. (Ber. Chem. Ges. **6.** 593.)

Sidney Harvey, Ueber *einige Vervollkommnungen der Ammoniakbestimmungsmethode mittels Nessler's Reagens.* (Chem. N. **27.** 262.)

Arch. Kitchin, Beobachtungen über die *Phosphorsäurebestimmung mittels Uran.* (Ch. N. **27.** 199.)

F. Mohr, Zur *Kalibestimmung*. Um die Fehler zu vermeiden, welche man bei der Wägung des Kaliumplatinchlorids auf getrocknetem Filter begehen kann, suchte Vf. die Menge des Kalis durch Titrirung eines in dem Salze enthaltenen Stoffes zu ermöglichen. Als ein solcher konnte nur das Chlor genommen werden. Das Chlorplatinkalium wird von der Hitze nur theilweise zersetzt, indem ein Theil des Chlorplatins leicht unzersetzt übrig bleibt. Dagegen wird das Salz leicht zersetzt, wenn man es mit der doppelten Menge oxalsauren Natrons im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Auslaugen lässt sich das Chlor leicht durch $^1/_{10}$ Silberlösung bestimmen. (Ztschr. anal. Chem. **12.** 137.)

V. Meyer u. **H. Haffter,** Ueber *Chloralbestimmung*. Da sich Chloralhydrat mit wässerigen Alkalien glatt zu Chloroform und ameisens. Salz umsetzt nach:

$$C_2Cl_3H_3O_2 + NaOH = CHCl_3 + HCO_2Na + H_2O,$$

so neutralisirt offenbar 1 Mol. Chloralhydrat genau 1 Mol. Natron, oder 165,5 Grm. Chloralhydrat neutralisiren 1000 C.-C. Normalnatronlauge. Trägt man also eine gewogene Menge des zu untersuchenden Präparates in ein abgemessenes Volumen überschüssiger Normalnatronlauge u. bestimmt das überschüssige Natron durch Zurücktitriren mit Normalsalzs., so ergiebt sich das verbrauchte Natron und aus ihm die vorhandene Menge Chloralhydrat ohne Weiteres. (Ber. Chem. Ges. **6.** 600.)

Chemisches Laboratorium
für niedere und höhere Schulen

eingerichtet von

R. Arendt.

In der vom Deutschen Reiche bei der Wiener Welt-Ausstellung veranstalteten „Abtheilung für Unterrichtszwecke" befindet sich auch der in der Ueberschrift genannte Apparat, bei dessen Einrichtung mir die Absicht vorschwebte, alles für den experimentellen chemischen Unterricht Nothwendige in möglichst compendiöser Weise zusammenzustellen. Es sind dabei die erprobten Laboratoriumseinrichtungen älteren und neueren Datums benutzt und mit geeigneten Modificationen, sowie unter Hinzufügung einiger praktischen Neuerungen in Anwendung gebracht worden.

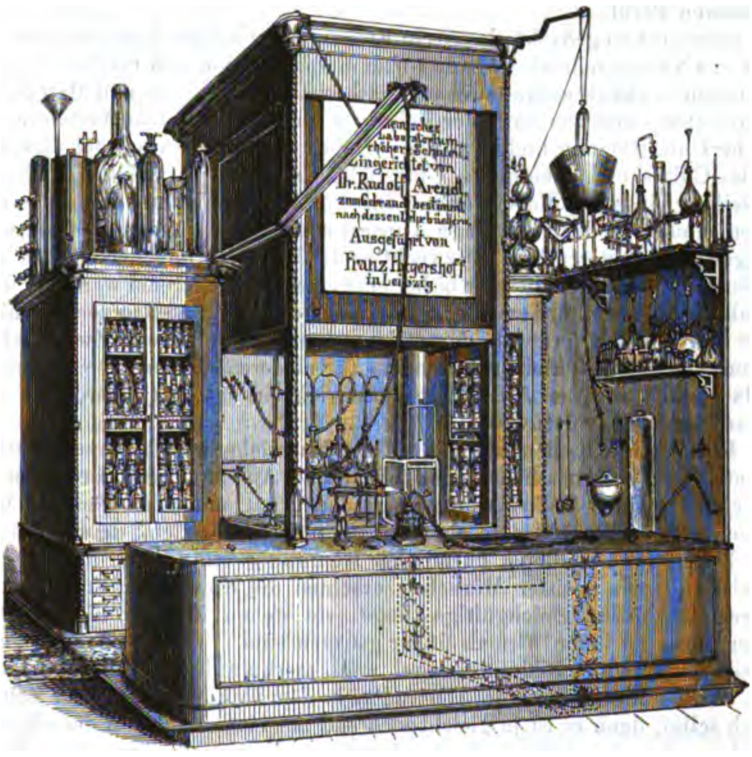
Das Ganze ist so gebaut, dass es auseinander genommen, transportirt und überall leicht aufgestellt werden kann. Es besteht aus:

1. einem Experimentirtische mit Ventilation, pneumatischer Wanne und Kästen für sämmtliche beim Unterrichte nothwendigen Geräthe;
2. einem Digestorium mit Abzugsrohr für Gase und Dämpfe;
3. zwei Schränken für Chemikalien und Mineralien;
4. einem Seitenregale zur Aufstellung von Apparaten, nebst Wasserreservoir und Wascheinrichtung.

Der Experimentirtisch ist mit localer Ventilation versehen, welche ermöglicht, dass Gase direct vom Tische aus ins Freie geleitet werden können. Die Ventilation ist mittels eines Podiums erzielt, unter welchem der horizontale Kanal der Ventilationsröhre liegt. Durch eine Flamme, welche innerhalb der Abzugsröhre brennt, wird der Zug erzeugt. (Diese Einrichtung ist in grösseren Laboratorien bereits seit längerer Zeit in Anwendung; sie ist hier durch Einrichtung des Podiums auf das transportable Laboratorium übertragen.) Das Digestorium ist vorn mit einem grossen und an der rechten Seite mit einem kleineren Schiebefenster versehen. Durch die Benutzung des letzteren wird das Experimentiren hinter dem geschlossenen Vorderfenster und hierdurch namentlich die sichere Ausführung von Versuchen, welche mit Gefahr verbunden sind, möglich. Die Ventilation des Digestoriums ist ebenfalls durch eine in dem Abzugsrohre desselben angebrachte Gasflamme bewirkt. Drei Glasröhren gehen aus dem Innern des Digestoriums an der Rückwand desselben in die Höhe und biegen etwa 2 Mtr. über dem Podium nach vorn, so dass ihre senkrecht auslaufenden Enden gerade über dem Experimentirtische stehen. Sie werden durch einen eisernen Träger in ihrer Stellung festgehalten. Durch diese Einrichtung ist man in den Stand gesetzt, mit übelriechenden oder gesundheitsgefährlichen Gasen (Schwefelwasserstoff, Chlor, Untersalpetersäure etc.) ganz gefahrlos zu experimentiren: Die Gasentwickelungsapparate stehen nämlich im Digestorium und von ihnen aus sind drei Schläuche mit den hinteren Enden der genannten Glasröhren verbunden; durch andere Schläuche, welche von den über dem Experimentirtische befindlichen Enden der Glasröhren herabgehen, leitet man die Gase zu den Apparaten, in denen sie wirken sollen, und die überschüssigen Mengen durch Schläuche zu der auf dem Tische angebrachten Ventilations-

öffnung, wodurch sie unterhalb des Podiums sicher in die Esse abgeführt werden. Erfahrungsgemäss gelingt es hierdurch, Stunden lang mit Chlor etc. frei auf dem Tische zu experimentiren, ohne dass die Anwesenden dadurch in irgend einer Weise belästigt werden. Selbst wenn in Folge einer Verstopfung oder dergleichen der Gasstrom Störung erleidet, wird, da die Gasentwickelungsflaschen mit Sicherheitsröhren versehen sind, eine Verbreitung der nachtheiligen Gase im Zimmer verhütet. An dem Digestorium ist ferner eine Vorrichtung angebracht, durch welche man mittels einer Rolle einen mit langem Kautschukschlauche und Hahn versehenen Wassereimer bis zur Höhe von mindestens 3 Mtr. aufziehen kann, um, in Ermangelung einer Wasserleitung, einen continuirlichen Wasserstrom von entsprechendem Drucke zu erzeugen; durch diesen lassen sich auch die oben erwähnten Gasleitungsröhren leicht ausspülen und durch Zusatz geeigneter Substanzen zum Wasser (Kali etc.) von anhaftenden Gasen befreien.

Die Aufstellung des Laboratoriums kann in jedem beliebigen Zimmer erfolgen. Bauliche Veränderungen in den Räumen sind hierzu nicht erforderlich, da man nur nöthig hat, die beiden für die Ventilation bestimmten Abzugsröhren in eine Esse zu leiten, oder, falls solche an dem Aufstellungsorte fehlen sollte, direct durch eine geeignete Verlängerung der Röhren ins Freie zu leiten.



Die Herstellung dieses Apparates war mir nahe gelegt, nachdem ich seit geraumer Zeit in Folge meiner Berührung mit Lehrerkreisen immer wieder von Neuem die Erfahrung machen musste, dass eines der hauptsächlichsten Hindernisse für die Einbürgerung und lebenskräftige Entfaltung der Chemie in den Schulen gewiss in den meisten Fällen in dem so reichlich vorhandenen wie erklärlichen Mangel an Praxis auf Seiten der Lehrer zu suchen ist. Es ist nun einmal ein nicht hinweg zu leugnender Uebelstand, dass die Ausbildung der Lehrer in der Experimentirkunst, ich möchte sagen, geradezu dem Zufalle anheimgegeben ist, da, soweit mir bekannt, nirgends Einrichtungen bestehen, welche den Candidaten des höheren und niederen Schulamtes Gelegenheit gewähren, sich in den vielfältigen Fertigkeiten zu üben, die ein mit Erfolg zu ertheilender experimenteller Unterricht nothwendig verlangt. Die Literatur bietet wenig Hülfe, so dass es für den Anfänger im Lehrfache in der That schwer hält, sein Amt gleich von vorn herein mit derjenigen über-

legenen Sicherheit auszuüben, welche für den Erfolg eines jeden Schulunterrichtes unerlässlich ist. Auch fühlen die Lehrer selbst diesen Mangel lebhaft und suchen ihn auf alle Weise auszugleichen, worüber ich seit einer ganzen Reihe von Jahren die verschiedenartigsten Erfahrungen zu sammeln Gelegenheit hatte. Dies ist nun an sich zwar ein ganz erfreuliches Zeichen und erweckt die besten Hoffnungen für die Zukunft, allein realisiren werden sich diese nur dann, wenn von Seiten der Fachchemiker selbst für die Hebung des Unterrichtswesens mehr geschieht. Das Richtige würde wohl sein, dass an allen Lehrerbildungsanstalten, Seminarien sowohl wie Universitäten, Curse eingerichtet würden, welche den Candidaten die Möglichkeit einer praktischen Ausbildung im Experimentiren ebenso gewährten, wie die jetzigen Laboratorien dem wissenschaftlichen, technischen und analytischen Chemiker, und wie die Kliniken dem Mediciner die Gelegenheit zur praktischen Vorbereitung für seinen späteren Beruf.

Ich habe mir nun gedacht, dass es in Ermangelung solcher Einrichtungen immerhin schon von Nutzen sein würde, wenn man einmal den Versuch machte, alle für den Schulunterricht wirklich nothwendigen Geräthschaften, Apparate und Materialien zusammenzustellen, weil hierdurch der Lehrer in seiner technischen Ausbildung schon wesentliche Unterstützung finden würde. Daher bin ich der vom sächsischen Ministerium des Cultus und öffentlichen Unterrichtes an mich ergangenen Aufforderung zur Aufstellung eines Schullaboratoriums für die Wiener Weltausstellung gern nachgekommen, und so ist denn der obige Apparat entstanden. Indem er die erwähnten Schwierigkeiten beseitigen hilft, bezweckt er die Einbürgerung der Chemie auch in denjenigen Schulen, denen dieselbe bisher entweder gänzlich fremd war, oder in denen sie nur als ein mit dem übrigen Lehrplane nicht organisch verbundenes Anhängsel behandelt wurde. Ich darf wohl darauf hinweisen, dass mir dieser Zweck schon seit der Herausgabe meines kleinen Leitfadens für niedere Schulen, welcher unter dem Titel „Materialien für den Anschauungsunterricht in der Naturlehre" vor einigen Jahren erschienen ist, vorschwebte.

Die Idee, auch den chemischen Theil der Naturlehre als Erziehungsmittel beim Jugendunterricht zu verwerthen und chemische Anschauungen zu einem Ingrediens der allgemeinen Volksbildung zu machen, hat unter den Pädagogen längst Wurzel gefasst. Aber trotzdem darf es als notorisch gelten, dass die überwiegende Mehrzahl der Gebildeten chemischer Kenntnisse ganz oder doch so gut wie ganz entbehrt. Die meisten Menschen erachten die chemischen Stoffe und deren Wirkungen als höchst gleichgültige Dinge, sie stehen ihnen völlig gedankenlos gegenüber, weil sie ihnen niemals näher getreten sind. Dieser offenbare und doch so allgemein verbreitete Bildungsmangel wird merkwürdiger Weise gar nicht empfunden, und dennoch ist er eine Abnormität in dem Culturleben unserer Zeit, schon durch sich selbst, denn er ist ja gleichbedeutend mit einer Lücke in der allgemeinen Bildung, besonders aber dadurch, dass er dem Jugendunterricht ein formales Bildungsmittel von eminenter pädagogischer Bedeutung gänzlich entzieht. In der That besitzt keine andere naturwissenschaftliche Disciplin Bildungselemente, welche in so ausgezeichneter Weise gerade das naturwissenschaftliche Denken zu fördern geeignet sind, wie die Chemie. In diesem Sinne hat sich u. A. auch Ballauf, Rector in Varel, gelegentlich einer Besprechung meiner Lehrbücher im Pädagogischen Archiv 1868, Bd. 10, S. 537 geäussert, indem er sagt:

Ein gewisses Maass chemischer Kenntnisse gehört heutzutage nothwendig zur allgemeinen Bildung: ohne sie muss ein nicht unwesentlicher Theil der modernen Culturbestrebungen durchaus unverständlich bleiben; man kann ihnen nicht mit jenem auch nur contemplativen Interesse folgen, welches der Gebildete wenigstens für die wichtigeren Erscheinungen der Gegenwart besitzen soll. Aber auch abgesehen von diesen äusseren Umständen, welche nur ein gewisses Maass chemischer Kenntnisse verlangen, giebt es auch innere Gründe, welche die Aufnahme der Chemie in den allgemein bildenden, oder besser erziehenden Unterricht zu rechtfertigen im Stande sind: die Chemie enthält eben gewisse Bildungselemente, welche auf gleiche Weise und im

gleichen Maasse kein anderer Unterrichtsgegenstand darzubieten vermag. Es ist gewiss eine Hauptaufgabe des erziehenden Unterrichtes, den Zögling zu gewöhnen und zu befähigen, aus einem gegebenen Realen sich eine begriffsmässige Auffassung desselben herauszuarbeiten, auf Grundlage desselben eine mit ihm in Beziehung stehende, aber in dem Realen doch nicht unmittelbar gegebene Gedankenwelt zu erbauen und umgekehrt wieder in jenes nach der Anforderung der letzteren gestaltend einzugreifen. Nun muss allerdings auch in der Physik aus dem erfahrungsmässig Gegebenen eine theoretische Auffassung desselben hergeleitet, letztere muss durch Versuche geprüft und wieder zur Erklärung eines anderen Gegebenen, zur Vorhersagung des unter gewissen Bedingungen wirklich Geschehenden angewendet werden. Aber in den wichtigsten physikalischen Abschnitten werden die allgemeinen Ansichten aus einigen wenigen Thatsachen hergeleitet — man denke z. B. an die allgemeine Gravitation, an die Undulationstheorie u. dergl. — sie bestimmen dabei den Verlauf der Erscheinungen in ihrem Gebiete so vollständig, dass man kaum der Erfahrung bedarf, um die unter gewissen Bedingungen eintretenden Erfolge vorauszusagen. So gewinnt gerade in den wichtigsten Abschnitten der Physik die Deduction aus allgemeinen Principien das Uebergewicht über die Induction aus den besonderen Erfahrungen; und, nachdem jene erst einmal abgeleitet, dienen Erfahrung und Beobachtung mehr dazu, das schon gefundene Allgemeine zu bestätigen, die Fälle seiner Anwendung aufzusuchen, als es zu ergänzen.

In der Chemie verhält sich die Sache etwas anders. Allerdings ist man auch in dieser Wissenschaft schon zu der Aufstellung allgemeiner Gesetze gelangt, aber diese sind nicht aus einigen wenigen, sondern in der Regel aus einer sorgfältigen Vergleichung einer Menge von Thatsachen hergeleitet. Sie bestimmen dabei den Verlauf der Erscheinungen in dem Gebiete, in welchem sie Geltung haben, keineswegs vollständig, keineswegs durch und durch, sondern nur die allgemeine Form des Verlaufes, nur gewisse Grundzüge desselben, und es bedarf in jedem besonderen Falle noch einer besonderen Anfrage bei der Erfahrung, wenn man den Erfolg unter gewissen gegebenen Bedingungen genau bestimmen will. So weiss man z. B. im Allgemeinen vorher, dass die Salpetersäure oxydirend wirkt; ob aber das gebildete Oxyd, wie beim Zinn, für sich allein bestehen bleibt, oder sich, wie beim Kupfer, mit der Salpetersäure verbindet, darüber entscheidet kein allgemeines Gesetz, sondern nur die unmittelbare Erfahrung in jedem besonderen Falle. In der Chemie muss man daher in einem ununterbrochenern, innigeren Verkehre mit der Erfahrung bleiben, als es dem Physiker geboten oder auch nur erlaubt ist; und ausserdem lässt sich dieser beständige Verkehr mit der Erfahrung in dem chemischen Unterrichte leichter herstellen als in dem physikalischen; es ist leichter, den Schüler sich activ dabei betheiligen zu lassen. Allerdings ist der eben angegebene Unterschied zwischen der Methode der physikalischen und der der chemischen Forschung kein specifischer, sondern nur ein gradueller; er ist aber von um so grösserer pädagogischer Bedeutung, da es im wirklichen Leben gerathener ist, der Methode der Chemie als der der Physik zu folgen. Dazu kommt noch, dass es leichter ist, den Zögling seine chemischen Kenntnisse zur Production und Gestaltung eines Realen anwenden zu lassen, als seine physikalischen."

Dieser beachtenswerthen Stimme stehen zahlreiche andere aus maassgebenden pädagogischen Kreisen zur Seite und immer mehr dringt die Ansicht durch, dass man bei der allseitig ersehnten Reform der Erziehung nach rationellen Principien die Chemie in erster Linie mit berücksichtigen muss.

Jeder, der diese Ueberzeugung theilt und in der Lage ist, fördernd auf die Entwicklung des Erziehungswesens einwirken zu können, wird sich zu fragen haben, welche Hindernisse der Erreichung dieses Zieles im Wege stehen und welche Veranstaltungen zur Beseitigung derselben zu treffen sind.

Indem hier von der Eröterung dieser Frage in ihrer Allgemeinheit abzusehen ist, sei nur auf den einen Umstand hingewiesen, dass man in der Regel die Anforderungen des chemischen Unterrichts viel zu sehr unterschätzt. Denn während alle anderen naturwissenschaftlichen Disciplinen, die Physik mit eingeschlossen, ihre Beobachtungen und Versuche mit leicht zu handhabenden Materialien und Apparaten in jedem beliebigen Klassenzimmer ausführen können, bedarf die Chemie, da sie selbst schon auf ihrer niedrigsten Stufe mit zerbrechlichen Gläsern, Lampen, Flüssigkeiten und gesundheitswidrigen Gasen zu thun hat, eines vollständig eingerichteten Experimentirraumes, ohne welchen der Lehrer in der freien Auswahl seiner Versuche gehemmt ist. Er wird sich in dieser Auswahl durch die äusseren Verhältnisse und nicht, was das allein Richtige ist, durch didaktische Erwägungen bestimmen lassen müssen, wodurch das Beobachtungsmaterial für die Erkenntniss des chemischen Zusammenhangs der Erscheinungen nothwendig lückenhaft, also werthlos wird. Unter so bewandten Umständen muss denn auch der ganze Unterricht mehr

oder weniger werthlos sein, wenigstens wird er schwerlich einen Verstand-bildenden Einfluss auszuüben vermögen. Hier kann es also wohl nur folgende Alternative geben: Entweder der Unterricht im chemischem Theil der Naturlehre wird durch Gewährung der äusseren Mittel in den Stand gesetzt, seine Aufgabe der ihm innewohnenden Bestimmung gemäss zu erfüllen und die ihm eigenen Bildungselemente genügend zu entfalten; dann wird er nicht verfehlen, segensreiche Wirkungen auf die geistige Entwickelung der heranwachsenden Generationen auszuüben. — Oder: er muss sich unter den angedeuteten Schwierigkeiten nach wie vor weiter behelfen; dann wird er seine Aufgabe in materieller und formaler Hinsicht nur sehr unvollkommen erfüllen, und bei reiferer Erwägung möchte man sich wohl die Frage vorlegen, ob er nicht lieber Angesichts der Zeit, die er dennoch beansprucht, wenigstens aus niederen und mittleren Schulen füglich ganz auszuschliessen wäre.

Da nun wohl mit Sicherheit anzunehmen ist, dass unter den Naturforschern diese letztere pessimistische Anschauung keine Vertreter finden wird, so dürfte auch zu hoffen sein, dass die Leser dieses Blattes einem Versuche ihrer Theilnahme nicht versagen werden, der darauf hinausläuft, durch Aufstellung eines Schullaboratoriums das Minimum der Anforderungen zu normiren, welche beim Unterricht in unserer Wissenschaft nothwendig realisirt sein müssen. Wenn einmal erst unter den Pädagogen, welche die Entwickelung des naturwissenschaftlichen Unterrichts in der allgemeinen Schule lebhaft wünschen, aber, irre geleitet durch falsche Vorspiegelungen, zum grossen Theil noch immer der Meinung sind, man könne die Chemie mit Hülfe einiger Kochflaschen, Retorten u. Probiergläser erfolgreich tractiren, richtigere Vorstellungen über die materiellen Erfordernisse dieses Unterrichts verbreitet sein werden, dann wird es auch vorwärts gehen und ein wichtiger Schritt in der rationellen Entwickelung des Erziehungswesens wird gethan sein. Aus diesem Grunde habe ich es nicht für überflüssig gehalten, an diesem Orte die Aufmerksamkeit der Leser auf den obigen Gegenstand zu lenken. Denn offenbar sind die Chemiker in erster Reihe berufen, für die Verbreitung ihrer eigenen Wissenschaft Sorge zu tragen, damit auch diese die Leuchte der Erkenntniss mit vorantragen helfe, um Finsterniss und Aberglauben zu verscheuchen und die Zwiespältigkeit im geistigen Leben unsrer Nation zum Ausgleich zu bringen.

Kleine Mittheilungen.

Interessante amerikanische Mineralien auf der Weltausstellung. In der amerikanischen Abtheilung, in jenem Theile, der sich an Venezuela und Brasilien anschliesst, befindet sich in Gruppe Nr. 1 ein nicht grosser Glaskasten, Nr. 25, der eine Anzahl sehr interessanter Mineralien enthält, die hauptsächlich aus Nevada und Californien stammen, einige auch aus Arizona u. Mexico. So ist das Exemplar Nr. 48, ein Kupfererz aus Sonora Mex., mit einem eigenthümlichen Glanzerze gemengt, welches Blei- und Kupfersulphuret sein soll, wie es bisher nicht bekannt ist, dem Aeusseren nach sieht es dem Röhrenbleierze ähnlich, hat starken Glanz und ist feinblätterig geschichtet. Bisher wurde dieses Mineral noch keiner Analyse unterworfen. Ein zweites ebenfalls auffälliges Kupfererz ist Nr. 49 aus Californien, es zeigt krystallinische Textur mit grossen, in verschiedenen Winkeln liegenden Glanzflächen, wie etwa ein gebrochenes Stück Zink, ist schwarz und enthält 200 Dollars Silber per Tonne und ist ein sehr antimonreiches Kupfersulphuret. Nr. 45 ist ein Kupfersilicat aus Nevada, einer grünen Eisenhohofen-Schlacke täuschend ähnlich, und unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Kupfersilicate nicht nur durch dieses äussere Erscheinen, sondern auch durch die Eigenthümlichkeit, stark an der Zunge zu haften. Nr. 41 ist ein schönes Stück Metacinobarite aus Californien. Eine andere unbekannte Erscheinung ist Nr. 47, eine Zinkblende, überreich an Schwefel, so dass es nicht nur ohne zu decrepitiren in einer geschlossenen Glasröhre viel Schwefel absetzt, sondern sogar den Schwefel fliessen lässt, wenn es in Stufen mit dem Löthrohre angeblasen wird. Es ist röthlichbraun von Farbe. Nr. 2 zeigt ein gelbes blendeartiges Mineral, das auf viel Tellur reagirt und für welches Küstel, der Aussteller dieser seltenen Sammlung, den Namen Tellurblende vorschlägt. Das Erz, auf dem es aufsitzt und in Schuppen die ganze Erz-

masse durchdringt, ist sehr silberreich, zugleich Tellurgold führend, im Ganzen 12700 Doll. Werth per Tonne; noch reicher ist ein gleichnamiges Stück, Nr. 17. Es kommt in Nevada vor. Nr. 3 zeichnet sich durch den Gehalt mehrerer Tellurmetalle aus, wie Tellurblei, Tellurnickel u. Tellursilber (Petzit) nebst viel Freigold. Besonders interessant ist Nr. 7 ganz im Vordergrunde, eine Zusammenstellung von 10 oder 12 Stücken, welche den gradeweisen Uebergang des Silberfahlerzes in Stetefeldtit nachweisen und welchen Küstel als „muthmaasslichen Uebergang" hinstellt. Das erste Stück ist reines Fahlerz, das letzte reiner Stetefeldtit, die dazwischen liegenden zeigen die stufenweise Umwandelung. Nr. 22 ist ein Antimonoxyd, Erz von lichtgelber Farbe, muthmaasslich ein Antimonsilicat. Nr. 27 ist eine Varietät von Sternbergit von Nevada, welche in der Zusammenstellung, aber nicht in den äusseren Eigenschaften mit dem bekannten Sternbergit übereinstimmt. Nr. 26 ist ein lichtgelbes Silbererz, das für antimons. Silberbleierz gehalten wird und häufig in Nevada vorkommen soll. Nr. 19 sind 2 Stück Bleioxyd von Arizona, das wie dichtes graues Weissbleierz aussieht und nach Küstel's Ansicht wie der Stetefeldtit aus einem Sulphuret in ein Carbonat und dann in Oxyd überging, da sich hier ebenfalls der Uebergang vom Bleiglanze stufenweise nachweisen lässt. Ausserdem enthält die Sammlung schöne Chlorsilberstufen wie Nr. 33. Ein Mineral von grüner Farbe, wahrscheinlich silberhaltiges Bleisilicat, Nr. 40, wovon 4 verschiedene Stufen vorliegen, dann schöne Miargyrite, Stephanite, Bromsilber- und Jodsilbererze etc. (Oesterr. Z. 21. 258.)

Technische Notizen.

Ueber W. Weldon's neues Verfahren der Chlorentwickelung (mit Anwendung von Magnesia), von Georges Lemoine. Ueber dieses Verfahren theilt Vf. Folgendes mit: Man denke sich einen Apparat, in welchem durch Einwirkung von Salzsäure auf mit Magnesia gemischtes Manganbioxyd Chlor entwickelt worden ist. Man hat in demselben ein Gemenge von Manganchlorür und Chlormagnesium. Man dampft diese Lösung ab und fährt mit dem Erhitzen fort, indem man Luft zu der Masse hinzutreten lässt. Wenn das Chlormagnesium allein da wäre, so würde es (durch Zersetzung mit dem noch vorhandenen Wasser) Magnesia und Salzsäure geben; aber das zugleich vorhandene Manganchlorür verhindert zum Theil diese Zersetzung und sucht mit dem Chlormagnesium ein Doppelsalz zu bilden. Das Mangan oxydirt sich unter dem Einflusse der Luft um so leichter, als das Manganbioxyd mit der Magnesia eine Verbindung bildet, welche Weldon Magnesiamanganit nennt. Zugleich zersetzt das entstandene Manganbioxyd die Salzsäure und giebt Chlor. Kurz, die Reaction, welche während der Abdampfung zur Trockne und der Röstung der beiden Chlorüre eintritt, ist wenigstens zum Theil die durch die Gleichung

$$MnCl + 2MgCl + 4O = 2MgO,MnO_2 + 3Cl$$

ausgedrückte.

Das (mit unzersetzt gebliebenem Manganchlorür gemengte) Magnesiamanganit wird pulverisirt und dann wieder in dem gewöhnlichen Apparate mit Salzsäure zusammengebracht. Es liefert nun wieder Chlor, und als Rückstand bleibt ein Gemenge von Manganchlorür und Chlormagnesium, welches wieder in der beschriebenen Weise behandelt wird.

Das bei diesem Verfahren entwickelte Chlor hat hiernach zweierlei Ursprung: es rührt theils von der Einwirkung der Salzsäure auf das mit Magnesia verbundene Manganbioxyd, theils vom Abdampfen und Rösten des Gemenges der beiden Chlorüre her. Das bei dem letzteren Processe entwickelte Chlor, welches erheblich mehr beträgt, als das Chlor des ersteren Ursprunges, ist mit Luft und Stickstoffgas vermischt; aber dieser Uebelstand findet auch bei dem Deacon'schen Verfahren Statt, und zwar hier nicht blos bei einem Theile des Chlors, sondern bei der ganzen Menge desselben. Weldon hilft diesem Uebelstande dadurch ab, dass er dieses verdünnte Chlor durch Absorption mittels Kalkmilch und nachherige Wiederaustreibung durch Salzsäure in concentrirtes Chlor verwandelt*. Die Verdünnung des Chlors bietet übrigens für gewisse Verwendungen, wie für die Darstellung von Chlorkalklösung und von chlorsaurem Kali, keine erheblichen Uebelstände dar.

Das Abdampfen und die Oxydation des Gemenges der beiden Chlorüre bewirkt man in drei besonderen Apparaten. Das Abdampfen beginnt in einer offenen Pfanne. Es wird beendet in einer Art von Muffel, die von oben erhitzt wird, und in welcher die Lösung nicht mit der Flamme in directe Berührung kommt. Das Rösten endlich geschieht auf dem Herde eines zweiten Ofens, wohin die Masse, wenn sie eine hinreichende Consistenz erlangt hat, mittels eines Rechens geschoben wird.

---

* Weldon sucht diesen Zweck auch, mit geringerem Verbrauche von Salzsäure, durch folgende successive Reactionen:

$$CaCl + CaO,ClO + 2Cl = 2CaCl + 2ClO,$$
$$2CaCl + 2ClO + 2HCl = 2CaCl + 2HO + 4Cl$$

zu erreichen.

Die Salzsäure, welche sich am Ende des Abdampfens in Folge der theilweisen Zersetzung des wasserhaltigen Chlormagnesiums entwickelt, wird in einem Thurme, durch welchen man Wasser fliessen lässt, verdichtet. In Folge dessen gewinnt man fast die ganze Menge des Chlors, welche in Form von Salzsäure in den Apparat gebracht wurde, wieder; der Verlust beträgt in der Praxis höchstens 5 p. c.

Weldon nimmt an, dass die verbrauchte Säure sich in folgender Weise vertheilt: 25 p. c. liefern conc. Chlor. 75 p. c. gelangen in Form von Manganchlorür und Chlormagnesium zur Abdampfung. Während des Röstens liefert die Hälfte davon verdünntes Chlor, die andere Hälfte aber geht wieder in Salzsäure über, welche man verdichtet. Die so wiedergewonnene Säure reicht hin, um das verdünnte Chlor durch Vermittelung von Kalk in conc. Chlor zu verwandeln. Hiernach erhält man also im Ganzen ca. 62 p. c. des in der angewendeten Salzsäure enthaltenen Chlors im concentrirten Zustande.

Man verwendet das Manganbioxyd u. die Magnesia gewöhnlich in Mengenverhältnissen, welche gleichen Aequivalenten entsprechen.

In Summa, das neue Verfahren Weldon's bietet die Möglichkeit dar, in continuirlicher Weise Chlor zu erhalten, indem man blos Salzsäure und Wärme aufwendet; bei dem alten Weldon'schen Verfahren ist ausserdem noch Kalk nöthig. Der in der Praxis durch das neue Verfahren zu erzielende Vortheil hängt hauptsächlich von den relativen Preisen des Kalkes und der Kohle ab*. In theoretischer Beziehung bietet dasselbe die vollständige Lösung des gestellten Problems dar; das Manganbioxyd und die Magnesia sind beide nur Vermittler; sie erleiden beide nur Umwandlungen, die sich fortwährend wiederholen, und dienen immer auf's Neue wieder.

Zur Zeit der Anwesenheit des Vf's. in England, im Septbr. 1872, traf man in einer der chemischen Fabriken zu St. Helens bei Liverpool die letzten Vorbereitungen zur Einführung des neuen Weldon'schen Verfahrens im Grossen. Jetzt wird es auch in zwei schottischen Fabriken eingeführt.

Indem man nun die thunlichste Ersparung des natürlichen Manganbioxydes bei der Chlorentwickelung für nothwendig hält, und man jetzt zwischen drei vervollkommneten Methoden, den beiden Methoden von Weldon, bei denen das Manganbioxyd regenerirt, und der Methode von Deacon, bei welcher diese Verbindung gar nicht angewendet wird, zu wählen hat, entsteht die Frage, welche dieser drei Methoden wird in Zukunft den Vorzug erhalten? Selbst Personen, welche im Centrum der chemischen Industrie Englands wohnen und mit den bezüglichen dortigen Preisverhältnissen genau bekannt sind, können sich zur Zeit kaum definitiv über diese Frage aussprechen; man muss blos anerkennen, dass die erste Methode von Weldon, welche sich auf die Anwendung von Luft u. Kalk gründet, jetzt am meisten die Sanction der Praxis hat. Uebrigens eröffnet die Verwendung des Mangans in der Stahlfabrication der in Rede stehenden Frage bereits eine neue Lösung; die Metallurgie kann in Folge der Anwendung der Eisen-Mangan-Legirungen den Rückständen von Manganchlorür einen unmittelbaren Absatz eröffnen. Diese Frage wird jetzt in einer der grössten chemischen Fabriken Frankreichs ernstlich erwogen. (Bull. soc. d'Enc. **20.** 355; Pol. C.-Bl. **27.** 824.)

Ein von Reagentien nahezu unangreifbarer Kitt für Laugenbassins wird erhalten durch Digeriren von 1 Thl. fein gehacktem Kautschuk mit 2 Thln. Terpentinöl bis zur Auflösung, dann Zusatz von 4 Thln. pulverisirtem Schwerspathe. Die Sohle und Seitenwände des Reservoirs werden mit Platten von Schwerspath ausgefüttert und die Fugen mit obigem Kitte verstrichen. (Illustr. Gew.-Ztg. 1873. 215.)

---

* Nach den von Weldon dem Vf. gemachten Angaben würde bei dem früheren Preise der Kohle (dem Preise von 1872?) dessen neues Verfahren, verglichen mit dem ersten Verfahren der Regeneration unter Anwendung von Kalk, eine Ersparniss von 25 bis 30 Fr. per Tonne Chlorkalk gewähren. Jetzt, da die Kohle theurer geworden ist, sind die Kosten in beiden Fällen fast dieselben; nur wird bei dem neuen Verfahren die Salzsäure besser benutzt. Dieser letztere Vortheil ist je nach dem Handelswerthe der Salzsäure von grösserer oder geringerer Bedeutung. Weldon nimmt an, dass von der verwendeten Salzsäure wirklich nutzbar gemacht werden, indem sie Chlor liefern:

bei dem gewöhnlichen Verfahren, ohne Regeneration des Manganbioxydes und bei Anwendung der grossen englischen Entwickelungsapparate, 20 bis 25 p. c.;

bei dem ersten Regenerationsverfahren fast 33 p. c.;

bei dem neuen Regenerationsverfahren 62 p. c.

Hiernach muss man, um eine Tonne Chlorkalk zu erhalten, bei den genannten drei Verfahrungsarten beziehentlich ungefähr 5, 2,6 bis 3 und 1,25 T. Kochsalz verwenden.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 36. **Chemisches Central-Blatt.** 3. September 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

E. H. Amagat, Ueber die *Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit der Gase.* (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 246.)

H. Bunte, Apparat zur *Bestimmung des Siedepunktes von Flüssigkeiten* bei normalem Barometerstande von 760 Mm. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 139.)

C. Bender, Die Beziehungen zwischen der *Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Gasen und deren Molekulargewicht.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 665.)

Secchi, Ueber die *Spectren des Eisens und einiger anderen Metalle* im Voltai'schen Lichtbogen. (C. r. **77**. 173.)

Helmholtz, Vergleich des Ampère'schen u. Neumann'schen Gesetzes für die *elektrodynamischen Kräfte.* (Berl. Monatsber. 1873. 91.)

A. F. Sundell, Ueber *galvanische Induction.* (Philos. Magaz. [4] **45**. 283.)

F. Mohr, *Vorrichtung zum Binden lästiger Gase in Laboratorien* Vf. leitet dieselben durch eine Kautschukröhre in eine Woulf'sche Flasche, deren zweite Oeffnung mit einem Trichter versehen ist, welcher mit haselnussgrossen Stücken leicht geglühter Holzkohle angefüllt ist. In die Flasche selbst bringt man eine Schicht dünner Kalkmilch. (Ztscht. anal. Chem. **12**. 149.)

3. Anorganische Chemie.

J. B. Hannay, Ueber *Schwefelbrom.* Durch Lösen von Schwefel in Brom, in den zur Bildung von SBr erforderlichen Mengen, entsteht unter bedeutender Wärmeentwicklung eine tief dunkelrothe Flüssigkeit. Sie besitzt eine Dichte von 2,63 und zersetzt sich beim Destilliren. (Cem. N. **27**. 292; Ber. Chem. Ges. **6**. 770.)

J. B. Hannay, Ueber *Chlorjod.* Die Verbindung wurde auf die gewöhnliche Weise dargestellt (Einleiten von Chlorgas in Jod, bis dieses flüchtig geworden, und Rectificiren der Flüssigkeit). Zweck der Untersuchung war, die vielen widersprechenden Behauptungen bezüglich der Eigenschaften dieser Substanz aufzuklären. Die Verbindung bleibt mehrere Tage lang flüssig, wenn frisch bereitet, wird aber nachher fest. Es schmilzt bei 24,7°, siedet bei 100,5°—101,5°, hat bei 0° eine Dichte von 3,263 und die Dichte seines Dampfes bei 120° ist 80,27, während die Theorie 81,2 verlangt. Vf. hat das Verhalten einer grossen Zahl einfacher und zusammengesetzter Körper gegen das Monochlorid untersucht. Es wird von ihm ferner bemerkt, dass er nicht im Stande gewesen, Krämer's Tetrachlorjod zu bereiten. (Chem. N. **27**. 292; Ber. Chem. Ges. **6**. 770.)

Ch. T. Kingzett, Ueber die *Bildung von Schwefelnatrium* durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlornatrium bei höherer Temperatur. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 456; C.-Bl. 1873. 225.)

R. Schenck, Ueber ein neues *Eisenphosphid*, Fe_2P_3. Des Vfs. allgemeine Darstellungsmethode besteht in dem Behandeln alkalischer Metalllösungen oder frisch gefällter Metalloxyde mit Phosphorwasserstoff. Eine Lösung von schwefels. Eisenoydul wird in ein Gefäss gegossen, in welchem mittels Kalilauge und Phosphor Phosphorwasserstoff entwickelt wird. Der Anfangs entstandene Niederschlag von Eisenoxydulhydrat wird nach einiger Zeit grau und endlich schwarz. Durch fortgesetztes Kochen mit Kalilauge wird der überschüssige Phosphor entfernt; der Niederschlag wird sodann mit kräftiger Salzsäure gekocht, um Eisenoxyde und Eisensalze fortzuschaffen, und das zurückbleibende schwarze Pulver trocknet man nach vorhergegangenem Waschen in einem Strome von Kohlensäure. Zwei Analysen ergaben 71,74 Fe, 28,48 P und 72 Fe, 28 P; die Formel Fe_3P_2 erfordert 72,17 Fe, 27 P. Die Eigenschaften dieses Phosphoreisens sind noch nicht näher untersucht. Es löst sich sehr langsam in kochender Salzsäure allein; schnell aber bei Zusatz von Salpetersäure. Es ist magnetisch und entzündet sich, wenn frisch bereitet an die Luft gebracht, schon unter 100°. (Chem. N. **27**. 292; Ber. Chem. Ges. **6**. 771.)

A. Sauer, Ueber das *Verhalten des Chlorsilbers zu conc. Schwefelsäure und zu Eisenchloridlösung.* Die Angabe, dass Chlorsilber von conc. Schwefelsäure nicht oder doch nur sehr wenig angegriffen wird, beruht auf einem Irrthum. Wenn man gefälltes ausgewaschenes Chlorsilber oder krystallisirtes oder auch geschmolzenes Chlorsilber mit conc. Schwefelsäure längere Zeit in einem bedeckten Porcellanschälchen erhitzt, so zersetzt und löst es sich ganz vollständig unter Entweichen von Chlorwasserstoff. Das gefällte wird am leichtesten zersetzt. — Auch im Eisenchlorid ist das Chlorsilber löslich und es ist daher auf diesen Umstand bei Silberbestimmungen entschieden Rücksicht zu nehmen. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 176.)

K. Heumann, Verhalten des *Kupfers zu Ammoniumsulphureten.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 748.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

H. Grimshaw, Ueber das *Aethylamyl.* (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 309; C.-Bl. 1873. 226.)

J. H. Gladstone u. A. Tribe, Ueber die Einwirkung des *Kupferzinkpaares auf Aethyljodür.* (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 445.)

H. Römer, Ueber einige *Derivate des normalen Propylalkohols.* Das Propylmercaptan, C_3H_7SH, wurde durch Einwirkung von Kaliumsulphhydrat auf Propylbromid dargestellt. Es ist eine bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von dem den Mercaptanen eigenen Geruche, bildet mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd ein *Mercaptid* ($C_3H_7S)_2Hg$, welches in weissen glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 68° schmilzt. — *Propylxanthogensaures Kali* wurde erhalten durch Auflösen von Kaliumhydrat in Propylalkohol und Zusatz von Schwefelkohlenstoff. Aus ihm lässt sich die Propylxanthogensäure in Form von öligen Tropfen abscheiden. — Durch trockne Destillation eines Gemisches von propylschwefelsaurem Kali mit Kaliumcyanat wurde ein krystallinisches Product von der Formel des Tripropylbiurets, $CON_2(C_3H_7)_3CONH_2$, erhalten. — *Tetrapropylammoniumjodid*, $(C_3H_7)_4NJ$, erhielt man durch geeignete Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Jodpropyl. Daraus wurde ein Chloroplatinat und das *Tetrapropylammoniumoxydhydrat* (durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Jodid der Base erhalten. Dieses zerfällt bei höherer Temperatur in Propylen, Dipropylamin und Wasser. (Ber. Chem. Ges. **6**. 784.)

A. Butlerow, Ueber die *Darstellung des Trimethylcarbinols* nach Linnemann's Methode. Bei Einwirkung von Isobutyljodür und conc. Essigsäure auf Silberoxyd wird das Isobutyl, wie Linnemann gefunden hat, in tertiäres Butyl umgewandelt. Die Reaction, durch welche sich diese merkwürdige isomere Umwandlung vollzieht, wird von Linnemann (Ann. Chem. Pharm. **162**. 15) als vortheilhafte Methode zur Darstellung von Trimethylcarbinol empfohlen. Die von ihm gegebene Vorschrift scheint jedoch nicht alle Angaben zu enthalten, welche nöthig sind. Linnemann wendet 50 Grm. salpeters. Silber auf 30 Grm. Jodür an; dies ist fast das Doppelte der berechneten Menge Silbersalz, er giebt jedoch nicht an, ob er einen solchen Ueberschuss von Silberoxyd für nothwendig hält. Er schreibt ferner vor, die ganze Menge des Isobutyljodürs vor dem Erhitzen auf einmal zuzusetzen, während doch offenbar viel leichter ein gleichmässiger Verlauf der Reaction zu erzielen ist, wenn man das Jodür unter stetem Erwärmen nach und nach zufliessen lässt, in dem Maasse als es zersetzt wird. Man könnte denken, der Ueberschuss von Silberoxyd und diese Art, die Operation auszuführen, seien für eine gute Ausbeute wesentlich; Vf. hat sich jedoch überzeugt, dass das Silberoxyd aus 30 Grm. Nitrat, d. h. ein wenig mehr als die berechnete Menge (es berechnen sich 27,8 Grm. salpeters. Silber) zur Zersetzung von 30 Grm. Jodür vollkommen ausreicht und dass durch einen Ueberschuss von Silberoxyd die Ausbeute an Trimethylcarbinol nicht vermehrt wird. Ebenso verhält es sich mit der Art, wie Linnemann die Operation ausführt. Ob man die Flüssigkeit allmälig zufliessen liess, oder genau nach

den Angaben LINNEMANN's verfuhr, niemals bildete sich nur Trimethylcarbinol allein, vielmehr wurde immer eine ziemliche Menge von Isobutylalkohol regenerirt, und es bedurfte wiederholter fractionirter Destillationen, um das Trimethylcarbinol der Art zu isoliren, dass es in einer Kältemischung krystallisirte. Auch über die Menge Wasser, die man bei dem Silberoxyd belassen kann, giebt LINNEMANN nichts an. Vf. hat das Oxyd sowohl zwischen Papier ausgepresst, als auch nach blossem Decantiren des Wassers zur Anwendung gebracht, die Ausbeute blieb sich gleich. Die Menge von alkoholischem Rohproduct, welche er bei seinen Versuchen erhielt, war zwar die nämliche, wie sie LINNEMANN als Ausbeute an Trimethylcarbinol angiebt (etwa 8 Grm. aus 30 Grm. Jodür), aber bei der Destillation dieses Rohproductes mit dem Linnemann'schen Dephlegmator erhielt er immer nur 4 Grm. oder etwas mehr von dem bei 80—90° siedenden Alkohol neben 2 Grm. eines von 90—100° siedenden Gemisches, während der Rest einen höheren Siedepunkt zeigte u. nichts Anderes als Isobutylalkohol war. Vf. hat auch einige Operationen mit grösseren Mengen Jodür ausgeführt, 300—400 Grm. auf einmal, das Mengenverhältniss der gebildeten Alkohole war jedoch immer das gleiche. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 143.)

L. Henry, Untersuchungen über die *Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren*. (Forts. von C.-Bl. 1873. 453). 9. Theil: Ueber das *Chloracetat des Methylens* $\Theta H_2 \left\langle {Cl \atop \Theta_2H_3\Theta_2} \right.$. Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Chlor auf Methylacetat in der Kälte gewonnen. (MALAGUTI hat im Jahr 1839 unter Anwendung von Wärme das Dichlorderivat erhalten.) Es ist eine farblose, durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem und erstickendem Geruche und brennendem Geschmacke; Dichte 1,1953 bei 14,2°; unlöslich in Wasser, in dem es zu Boden sinkt, löslich in Alkohol und Aether, Sdp. 115—116° bei 757 Mm., Dampfdichte 3,70 (ber. 3,74). Dies Chloracetat reagirt leicht auf Wasserstoff- und Metallverbindungen. Es zersetzt sich schnell in Berührung mit Wasser, in welchem es mit der Zeit verschwindet, indem es HCl, Essigsäure und ohne allen Zweifel auch Methylaldehyd giebt. Auch Vf. constatirt, dass dieses Product, welches selbst neutral sein müsste, sauer reagirt, blaues Lackmuspapier röthet und an der Luft raucht. Diese Zersetzung ist energisch in Berührung mit Alkalien, und man kann einen starken Geruch nach Methylaldehyd wahrnehmen. Mit conc. $H_2S\Theta_4$ entwickelt es reichlich HCl und löst sich darin auf. Zur selben Zeit verbindet sich die Schwefelsäure wahrscheinlich zu einer *Sulphosäure des Methylens* $\Theta H_2(HS\Theta_4)_2$. Destillirt man diesen Körper mit Wasser, so erhält man ohne Zweifel den Methylaldehyd oder eines seiner Polymeren. Erwärmt mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung giebt es das *Diacetat des Methylens* $\Theta H_2(\Theta_2H_3\Theta_2)_2$. Es reagirt auch unter denselben Bedingungen heftig auf Kaliumsulphocyanat, indem es wahrscheinlich, $\Theta H_2 \left\langle {\Theta NS \atop \Theta_2H_3\Theta_2} \right.$, giebt. Seine Reaction auf Ammoniak, sei es in wässeriger oder alkoholischer Lösung, ist energisch und giebt ohne Zweifel Methylenbasen. Ebenso verhält es sich gegen Anilin. Zur Vergleichung hat Vf. das isomere *Monochloracetat des Methyls*, $\Theta H_3(\Theta_2H_2Cl\Theta_2)$, dargestellt durch Einwirkung von Monochloressigsäure u. Chlorwasserstoff auf Holzgeist. Dieses ist von dem obigen ganz verschieden. Es ist eine farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruche. Dichte 1,22 bei 15°, Sdp. 126—127° bei 757 Mm., Dampfdichte 3,71 (ber. 3,74). Es ist gleichfalls unlöslich in Wasser, aber es zersetzt sich nicht damit oder sehr langsam. Es reagirt neutral gegen gefärbtes Papier. Mit $H_2S\Theta_4$ entwickelt es nicht HCl. Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt es nicht auf Ammoniak oder Anilin, wie seine isomeren Verbindungen, indem es das Chlorhydrat giebt; nach einiger Zeit giebt es Monochloracetamid. Vf. hat auch die Einwirkung des Chlors auf Methylformiat untersucht und dieselbe ebenfalls lebhaft und energisch, aber weniger glatt gefunden als auf das Acetat. Indessen wurde eine kleine Quantität eines Productes isolirt, welches gegen 100° siedet, wahrscheinlich das *Monochlorformiat des Methylens*, $\Theta H_2 \left\langle {Cl \atop \Theta H\Theta_2} \right.$. Vf. hat allen Grund zu glauben, dass sich zugleich ein diesem isomeres Product, das *Chlorocarbonat des Methyls*, $\Theta\Theta \left\langle {Cl \atop \Theta H_3\Theta} \right.$, bildet. Vf. kündigt an, dass diese Notiz der erste Theil einer Arbeit ist, welche er über die Einwirkung des Chlors auf die fetten Säuren beginnt u. stellt die Gesichtspunkte auf, die ihn dabei leiten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 739.)

H. v. Gegerfelt, Ueber die Einwirkung der *unterchlorigen Säure auf Allylchlorür*. Nach einer früheren Mittheilung des Vfs. entsteht durch Addition der genannten Körper ein Dichlorhydrin, welches die Eigenschaften des Allylalkoholchlorürs besitzt (C.-Bl. 1870. 450), während nach HENRY (C.-Bl. 1870. 291) gewöhnliches Dichlorhydrin entstehen soll. Vf. hat die Versuche wieder aufgenommen und einen Körper von 183° Sdp. erhalten, welcher durch conc. wässrige Kalilösung in bei 117° siedendes Epichlorhydrin und dieses weiter durch Salzsäure in gewöhnliches Dichlorhydrin verwandelt werden konnte. A. WATT giebt den Siedepunkt des gewöhnlichen aus Glycerin, Essigsäure und Salzsäure dargestellten Dichlorhydrins 176—177° an. Somit ist bei der obigen Darstellungsweise hauptsächlich ein

mit dem Allylalkoholchlorür identisches Dichlorhydrin entstanden[1], während das gewöhnliche Dichlorhydrin, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge dabei gebildet worden ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 720.)

L. Henry, Ueber die *Propargylverbindungen*. (Forts. von C.-Bl. 1872. 468. 596.) Ausser den früher beschriebenen Verbindungen sind folgende dargestellt worden: *Propargylbromid*, C_3H_3Br, durch Einwirkung von PBr_3 auf Propargylalkohol, eine dem Allylbromid analoge Flüssigkeit; Dichte 1,52 bei 20°, Sdp. 80—90°. Durch Einwirkung von Kaliumsulphocyanat giebt es leicht das *Propargylsulphocyanat*, C_3H_3CNS, ölige Flüssigkeit, stark nach Senföl riechend. *Essigsäurepropargyläther*, durch Einwirkung von Chloracetyl auf Propargylalkohol, unangenehm riechende Füssigkeit, Dichte 1,0031 bei 12°, Sdp. 124—125°. — Ueber den *Propargylalkohol* selbst bemerkt Vf., dass das reine Product bei 114—115° siedet. Er verbindet sich mit Baryt zu $(HO.C_3H_2)_2Ba + C_3H_3HO$. Die Darstellung des Propargylalkohols geschieht leicht durch Einwirkung von KHO auf den einfach gebromten Allylalkohol, C_3H_4BrHO, doch bleibt die Ausbeute immer weit hinter der Theorie zurück, da sich ausser dem Alkohol noch in beträchtlicher Menge der *Aether des einfach gebromten Allylalkohols*, $(C_3H_3Br)_2O$, bildet. Dieser ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche; Dichte 1,7 bei 17°, Sdp. 212—215°, Dampfdichte 8,91 (ber. 8,84). Vf. hofft durch Einwirkung von Kali den *Propargyläther* selbst, $(C_3H_3)_2O$, zu erhalten. Tollens bemerkte, dass die Allylverbindungen im Allgemeinen den Siedepunkt haben wie die correspondirenden primären Propylverbindungen. Aus den Beobachtungen des Vfs. resultirt bis jetzt, dass die Propargylverbindungen im Allgemeinen 18—20° höher sieden als die Allylverbindungen derselben Art. Man sieht, dass, während die Elimination des ersten Moleküls Wasserstoff H_2 keinen Einfluss auf die Flüchtigkeit der Propylverbindungen ausübt, dieses nicht der Fall ist bei der Elimination des zweiten Moleküls. (Ber. Chem. Ges. **6**. 728.)

R. Siemens, Ueber die Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid auf Essigschwefelsäure*. Nach C. Vogt (C.-Bl. 1863. 83) giebt das Chlorid der Essigschwefelsäure durch Reduction mit Wasserstoff Thiacetsäure. Diese Bildung erscheint wenig wahrscheinlich. Nach allen Analogien sollte vielmehr Thioglykolsäure gebildet werden. Vf. hat dies experimentell geprüft. Essigschwefelsäurechlorid wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf essigschwefels. Natriüm dargestellt und das Reactionsproduct mit Zinn und Salzsäure behandelt. Aus dem Producte erhielt man nach Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff einen sauren Syrup, der mit Bariumcarbonat neutralisirt wurde. Die filtrirte Lösung des so entstandenen Bariumsalzes zeigte alle charakteristischen Eigenschaften der *Thioglykolsäure*. Mit neutralem Bleiacetat wurde daraus ein Bleisalz von der Formel

$$\left.\begin{array}{l} CH_2.S \\ | \\ CO.O \end{array}\right\} Pb$$

dargestellt, in welchem also zwei Atome Wasserstoff durch Metalle vertreten sind. Das Bariumsalz hat die gleiche Zusammensetzung. — Um über die Eigenschaften des Chlorids der Essigschwefels. Aufschluss zu erhalten, worüber Vogt gar keine Angaben macht, wurde ein, wie oben dargestelltes Product durch Fractioniren im Vacuum von den Phosphorverbindungen getrennt. Vf. erhielt eine wasserhelle, farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, die im Bunsen'schen Vacuum bei einem Quecksilberstande von 645 Mm. zwischen 130—135° überdestillirte. Die auftretende Salzsäure und das Entstehen von Phosphortrichlorid liessen eine gleichzeitig stattgefundene substituirende Wirkung des Phosphorpentachlorids vermuthen (vgl. Kekulé, über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure, C.-Bl. 1861. 348). Dies wurde durch die Analyse bestätigt, denn man erhielt Zahlen für die Formel $Cl.CO—CHCl.SO_2Cl$. Dieses reine Chlorid giebt ebenso wie das Rohproduct mit Zinn und Salzsäure Thioglykolsäure. Das genannte Chlorid entwickelt mit Wasser unter Erwärmung reine Kohlensäure, löst sich zum grössten Theil auf und schliesslich bleibt nur ein weisser, in Wasser unlöslicher Körper, der ganz das Verhalten und die Eigenschaften des von Kolbe (Lehrb. **2**. 758) beschriebenen *Trichlormethylsulphonchlorids*, $CCl_3.SO_2.Cl$, zeigt. Der Verlauf dieser Zersetzung lässt sich auf Grund der vorhandenen Thatsachen noch nicht feststellen. Es ist möglich, dass das Chlorid nicht eine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge mit höher oder niedriger chlorirten Producten ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 659.)

Is. Pierre u. Ed. Puchot, Neue Untersuchungen über die *Valeriansäure* und über deren Darstellung im Grossen. (Ann. Chem. Phys. [4] **29**. 228; C.-Bl. 1872. 786.)

Franchimont, Ueber die *Dibrombernsteinsäure*. Vf. hat seine früheren Versuche (C.-Bl. 1873. 309) wiederholt, um die Isodibrombernsteinsäure zu isoliren. Er erhielt eine Säure, welche zwar die Zusammensetzung, aber nicht den Schmelzpunkt der Isodibrombernsteinsäure besass und auch beim Behandeln mit Wasser eine andere als die früher erhaltene Brommaleinsäure lieferte. Er glaubt daher, dass diese Dibrombernsteinsäure von den beiden bis jetzt bekannten verschieden ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **20**. 2.)

Hlasiwetz u. M. Preschen, Ueber den *Schellack*. Durch Zersetzung von Schellack mit Aetzkali erhielt man neben niederen Fettsäuren und einigen schwer zu charakterisirenden Nebenproducten vornehmlich die mit der Sebacinsäure homologe *Azelainsäure*, $C_9H_{16}O_4$

eine Verbindung, welche aus keinem anderen Harze bisher erhalten worden war. (Ber. Chem. Ges. **6**. 675.)

E. Mulder, Ueber *Metallderivate und Structurformel von Cyanamid.* Fügt man zu Cyanamid, in wässeriger Lösung, Silbernitrat, so entsteht ein schön gelber Niederschlag, und das Filtrat giebt mit Ammoniak noch mehr davon. Auch kann Cyanamid präcipitirt werden mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat, da die gelbe Verbindung in Ammoniak wenig auflöslich ist. Die Analyse dieses Körpers ergab die Formel ΘN_2Ag_2. Hiernach sind in d. Körper, ΘN_2H_2, Cyanamid genannt, 2H substituirbar durch 2Ag u. demnach ist es wahrscheinlich, dass dieser Körper nicht $N\equiv\Theta{-}NH_2$, wie der Name Cyanamid ausdrückt, sondern $\Theta{=NH \atop =NH}$ ist. Der Name Cyanamid ist also schwer beizubehalten u. dieser gilt blos für $\Theta N{-}NH_2$, welche Verbindung nicht zu bestehen scheint. Man könnte statt Cyanamid *Cardimid* oder *Carbodiimid* gebrauchen. Vf. zeigt, wie auf Grund obiger Formel die Umsetzung des Carbodiimids in Guanidin, seine Verbindung mit Glykokoll zu Glykocyamin, seine Umsetzung in Harnstoff und auch in Dicyandiamid leicht verständlich sind. — Das *Silbercarbodiimid* hat folgende Eigenschaften. Es ist gelb, amorph, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ammoniak. Verdünnte Salpetersäure löst es, durch Ammoniak wird es wieder gefällt. Wird bei der Auflösung in Salpetersäure Potasche hinzugefügt, so wird Silbercarbodiimid wieder gebildet, selbst bei Anwesenheit von Potasche im Ueberschuss, womit es ohne merkbare Decomposition gekocht werden kann. Auch Cyanamid kann mit verdünnter Potasche einige Zeit erhitzt werden, und giebt, nach Hinzufügung von Salpetersäure bis zu saurer Reaction und hernach von Silbernitrat, die gelbe Verbindung. Durch Licht wird es nicht decomponirt. Es kann erhitzt werden bis 220°, ohne decomponirt zu werden. Erhitzt in der Flamme in einem Proberöhrchen verpufft es und Silber bleibt zurück, während der Geruch nach Cyan leicht wahrnehmbar ist. Die Decomposition findet also statt nach der Gleichung: $\Theta{=NAg \atop =NAg} = 2Ag + N + \Theta N$. Mit $\Theta H_2.Br.\Theta H_2Br, CH_2.\Theta H.Br_2, \Theta H_2.\Theta\Theta.Br$ u. s. w. sind durch $\Theta.2NAg$ und $\Theta.2NH$, ohne Zweifel eine Reihe von neuen Combinationen zu bilden. Das Carbodiinid giebt in wässeriger Lösung mit Cupridsulphat nach Hinzufügung mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, mit Sublimat eine Trübung und mit Potasche einen farblosen Niederschlag. (Ber. Chem. Ges. **6**. 655.)

L. Bisschopinck, Ueber die *gechlorten Acetonitrile.* Diese wurden durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf die correspondirenden gechlorten Amide dargestellt und letztere wiederum durch Zerlegung des Aethyläthers der gechlorten Essigsäure mit Ammoniak in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Amide sind wenig löslich in kaltem Wasser und zwar um so weniger, je mehr sie gechlort sind. Das *Monochloracetamid*, $\Theta H_2Cl - \Theta\Theta(NH_2)$, schmilzt bei 160° (Menschutkin 119,5°, Erstarrungsp. 116°), siedet bei 224—225° bei 743 Mm. *Dichloracetamid*, $\Theta HCl_2{-}\Theta\Theta(NH_2)$, schmilzt bei 96°, siedet bei 233—234° bei 745 Mm. *Trichloracetamid*, $\Theta Cl_3{-}\Theta\Theta(NH_2)$, schmilzt bei 136°, siedet bei 238—239° bei 476 (!) Mm. — Die hieraus dargestellten Nitrile haben folgende Eigenschaften. Sie sind dem Aeusseren nach ganz analoge Producte; farblose Flüssigkeiten von stechendem Geruche, die Augen heftig zu Thränen reizend und ohne Zersetzung flüchtig, unlöslich in Wasser, in welchem sie zu Boden fallen, unlöslich in freien und kohlensauren Alkalien, löslich in Alkohol und Aether. Sie theilen die gewöhnlichen Eigenschaften der Nitrile, verbinden sich mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure, indem sie feste krystallinische Producte liefern, welche in wasserfreiem Aether unlöslich sind, und welche Wasser unverzüglich unter Bildung der ursprünglichen Producte zerlegt. Mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt, setzen sie sich unter Bildung von NH_3 in ihre correspondirenden Säuren um. Das *Monochloracetonitril*, $\Theta H_2Cl{-}\Theta N$, siedet bei 123—124° bei 756 Mm.; Dichte 1,204 bei 11,2°, Dampfdichte 2,62 (ber. 2,60). Das *Dichloracetonitril*, $\Theta HCl_2{-}\Theta N$, siedet bei 112—113° bei 756 Mm.; Dichte 1,374 bei 11,4°; Dampfdichte 3,82 (ber. 3,80). Das *Trichloracetonitril*, $\Theta Cl_3{-}\Theta N$, siedet bei 83—84° bei 759 Mm.; Dichte 1,439 bei 12,2°, Dampfdichte 5,03 (ber. 4,99). Vf. macht auf die Unregelmässigkeit im Siedepunkte aufmerksam, welche darin besteht, dass das Trichlornitril bei ungefähr derselben Temperatur siedet, wie das Acetonitril selbst (81—82°). Mit alkoholischem Ammoniak, im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, giebt es nicht, wie Vf. vermuthete, $\Theta N{-}\Theta N$, sondern blos Trichloracetamid, $\Theta Cl_3{-}\Theta\Theta(NH_2)$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 731.)

L. Henry knüpft an diese Untersuchungen Bemerkungen über die *Flüchtigkeit der Cyanüre der negativen Radicale.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 734.)

Ad. Claus u. König, Zur Kenntniss des *Sulphoharnstoffes.* Durch Einwirkung von Salpeteräther wird der Sulphoharnstoff in der That, wie Claus schon früher (Ber. Chem. Ges. **4**. 145) vermuthet hat, in Schwefelcyanammonium zurückverwandelt, woraus sich auch erklärt, dass für beide Substanzen die Reaction in gleicher Weise verläuft. Neben Stickoxyd und Stickstoff, die in Strömen entweichen, wird als Hauptproduct ein gelbrother Körper erhalten, der, nur in geringer Menge in Lösung bleibend, sich als flockiger Niederschlag ausscheidet. Durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff (von

welchem letzteren jedoch kein Schwefel ausgezogen wird) gereinigt, stellt diese Substanz ein gelbes Pulver dar, welches im Wesentlichen alle Eigenschaften des sog. *Pseudosulphocyans* besitzt. Die Analysen, die für bei verschiedenen Versuchen erhaltene Substanz übrigens auch unter einander bemerkliche Differenzen zeigen, stimmen jedoch nur wenig mit der meist angenommenen Formel des Pseudosulphocyans, $C_3H_3HS_3$, überein. Es scheinen demnach noch geringe Mengen von Nebenproducten gebildet zu werden, welche die Differenzen bedingen, von deren näherer Untersuchung jedoch abgesehen wurde. — Etwas anders verläuft die Reaction für den Sulphoharnstoff, wenn kein reiner, sondern Salpetersäure haltender Salpeteräther verwendet wird, dann erhält man nämlich im Anfange derselben die Ausscheidung eines farblosen Krystallpulvers, wie Claus es in einer früheren Notiz beschrieben hat, und dieses besteht im Wesentlichen aus salpeters. Sulphoharnstoff. Für die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums hat die Gegenwart der Salpetersäure in dieser Beziehung keinen Einfluss. Die *Ueberführung von Schwefelcyanammonium in Sulphoharnstoff* nach der Methode von Reynold lässt sich bedeutend vereinfachen, indem man jenes nicht in festem und trocknem Zustand darzustellen braucht, sondern das nach der Millon-schen Vorschrift bereitete Gemisch von Alkohol, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff erst gelinde erwärmt und zuletzt schnell erhitzt etc. — Verf. theilt ferner mit, dass es ihm gelungen ist, eine Reihe von schwefelhaltigen Verbindungen zu erhalten, welche als intermediäre Producte zwischen Sulphoharnstoff und Melan aufzufassen sind. Er giebt die Formeln. (Ber. Chem. Ges. **6**. 726.)

W. H. Pike, Zur Kenntniss des *Sulphoharnstoffes*. In Bezug auf die Mittheilung von Nencki (C.-Bl. 1873. 547) berichtet Vf. Folgendes. In der Absicht, die Entschweflungsproducte von Schwefelharnstoffen zu untersuchen, welche an Stelle eines Wasserstoffatomes Säureradicale enthalten, hat Vf. den *Benzoylsulphoharnstoff*, $C_6H_5.CO.NH.CS.NH_2$, dargestellt. Derselbe bildet sich beim Erhitzen von Sulphoharnstoff mit Benzoylchlorid im offenen Kolben auf 120° in ruhiger glatter Reaction. 2 Mol. Sulphoharnstoff lösen sich beim allmäligen Erwärmen in 1 Mol. Benzoylchlorid zu einem gelben Brei, welcher bei der oben angegebenen Temperatur erstarrt. Das Reactionsproduct bildet, aus Alkohol krystallisirt, schön glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170° (uncorr.). In seinen weiteren Eigenschaften schliesst sich der Körper an die übrigen bekannten Schwefelharnstoffe an. Er besitzt einen ausserordentlich bitteren Geschmack und bildet ein in Wasser unlösliches, krystallinisches Platinsalz. Seine Löslichkeit in Aether und Alkohol ist bedeutend, in Wasser dagegen löst er sich nur schwierig. Durch Entschwefelung mittels Bleioxyd allein oder bei Gegenwart von Ammoniak hofft Vf. Benzoylguanidin und Benzoyldicyanamid zu erhalten. In der That hat er durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Ammoniak u. Bleioxyd eine Substanz erhalten, welche durch die Leichtigkeit, mit welcher sie ein wohlkrystallisirtes salzsaures Salz und Platinsalz liefert, ausgezeichnet ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 755.)

E. Salkowski, Ueber die *Taurocarbaminsäure*. Die frühere Beobachtung des Vfs. (C.-Bl. 1872. 646), dass das Taurin beim Menschen nach dem Einnehmen unverändert im Harne erscheint, ist zwar richtig, allein nur ein kleiner Theil wird wieder ausgeschieden, während der grössere Theil in eine schwefel- und stickstoffhaltige Säure übergeht, welche sich als Salz im Harne findet. Vf. hat diese Säure isolirt. Sie bildet im reinen Zustande glänzende quadratische Blättchen, ist wasserfrei, in feuchter Luft etwas hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether u. hat die Formel $C_3H_8N_2SO_4$. Das Barytsalz krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, stark glänzenden, rhombischen Tafeln, die zu Krystalldrusen vereinigt sind. Das Silbersalz bildet lange strahlige Krystallbüschel. Behandelt man die Säure einige Stunden bei 130—140° mit heissgesättigtem Barytwasser, so spaltet sie sich gradeauf in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin.

$$C_3H_8N_2SO_4 + \left.\begin{matrix}Ba\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_2H_7NSO_3 + CO\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}Ba + NH_3.$$

Demnach muss die Säure durch Addition der Carbaminsäure zu Taurin unter Austritt von Wasser entstanden sein u. ihre Constitution wäre dann $CH_2.NH_2 - CH.SO_3H - C = O.NH_2$. Sie bildet ein vollkommenes Analogon zu der von Schultzen (C.-Bl. 1872. 629) erhaltenen *Sarkosin-Carbaminsäure*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 744.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

H. Hübner u. F. A. Grete, Ueber *Metabromtoluol*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 801.)

H. Hübner u. W. Majert, Ueber *Chlortoluole: Chlortoluolsulphosäuren* und andere Salze, *Chlorsulphobenzoësäure*, *Toluolsulphosäure* und festes *Chlortoluol*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 790.)

H. Hübner u. **F. Bente**, Ueber *Benzylidichlorid* und über die gleichartige Wirkung von Chlor und Salpetersäure auf dasselbe. (Ber. Chem. Ges. **6**. 808.)

Arno Behr u. **W. A. van Dorp**, Ueber die Einwirkung des erhitzten *Bleioxydes auf organische Körper*. Die Vff. erhitzten Bleioxyd in einer Glasröhre nicht ganz bis zur Rothgluth und leiteten die entsprechenden Substanzen dampfförmig darüber. *Acenaphten* $\Theta_{10}H_6\begin{matrix}-\Theta H_2\\|\\-\Theta H_2\end{matrix}$ giebt unter diesen Bedingungen einen bei 92—93° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus in grossen glänzenden Blättern von goldgelber Farbe krystallisirt. Die Formel ist $\Theta_{12}H_8$, es wäre demnach *Acetylennaphtalin* $\Theta_{10}H_6\begin{matrix}-\Theta H\\\|\\-\Theta H\end{matrix}$. Dibenzyl liefert unter gleichen Bedingungen Stilben. Benzyltoluol giebt Anthracen. Benzol giebt Diphenyl und Toluol Stilben. Auch sauerstoffhaltige Körper unterliegen der Einwirkung des erhitzten Bleioxydes. Das flüssige Toluylphenylketon giebt Anthrachinon, das feste dagegen nicht. Anilin giebt eine in Nadeln krystallisirende, bei 170° schmelzende Base. Phenol u. Benzylchlorid liefern ebenfalls krystallinische Producte. (Ber. Chem. Ges. **6**. 753.)

J. Guareschi, Ueber die *Umwandlung des natürlichen Cymols in ein drehendes Tereben*. Natürliches Cymol, frei von allen unterhalb 173° siedenden Oelen, gab nach 6monatlicher Behandlung mit Alkohol und Salpetersäure auch nicht eine Spur eines Hydrates. Dieses Cymol ist rechtsdrehend. Cuminol besitzt kein Drehungsvermögen. Das Cymol, in Aetherweingeist gelöst, wurde 3 Wochen lang mit 4 p. c. Natriumamalgam behandelt; hierdurch wurde das Drehungsvermögen nicht vergrössert, es wurde aber bei darauf folgender sehr sorgfältiger Fractionirung eine geringe Menge eines unter 170° übergehenden Oeles erhalten, welches indessen nach 3wöchentlicher Behandlung mit Alkohol und Salpetersäure kein Hydrat gebildet hat. Diese Versuche schliessen die Möglichkeit einer Wasserstoffaddition nicht aus, aber sie beweisen, dass ein etwa in geringer Menge entstehendes Tereben jedenfalls kein grösseres Drehungsvermögen besitzt als das zu seiner Bildung dienende Cymol. Guareschi gelangt zu demselben Schlusse wie Louguinine (C.-Bl. 1872. 663), dass nämlich alle Cymole, bei welchen Letzterer früher Wasserstoffaddition versuchte, von vorn herein durch ein Tereben verfälscht gewesen seien. (Ber. Chem. Ges. **6**. 758.)

Paterno und Fileti, Ueber einige *Derivate des Benzylphenols*. Unter den Nebenproducten von der Darstellung des Benzylphenols, welche zwischen 220 und 320° übergehen, haben die Vff. nicht unbedeutende Mengen von Anthracen aufgefunden. Sie werden später untersuchen, ob dieses von der Zersetzung des Benzylphenols herrührt. — Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Benzylphenol entsteht ein Acetat, $\Theta H_2\begin{cases}\Theta_6H_5\\\Theta_6H_4.\Theta.\Theta_2H_3\Theta\end{cases}$, als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht, bei 317° (corr.) unzersetzt kocht und bei 16° eine Dichte von 1,1043 besitzt. Durch Wasser, Alkohol und Ammoniak wird das Acetat unter Bildung von Benzylphenol zersetzt. — Lässt man Phosphorchlorid auf dem Wasserbade auf Benzylphenol einwirken und zersetzt das Product mit Wasser, so erhält man ein alsbald erstarrendes braunes Oel, welches sich bei Behandlung mit wenig Aether in eine weisse krystallinische Substanz verwandelt. Es ist ein Phosphat von der Formel: $P'''\Theta(\Theta.\Theta_6H_4.\Theta H_2.\Theta_6H_5)_3$, schmilzt bei 93—94°, ist wenig löslich in Aether, löslicher in Alkohol und in Chloroform. Letztere Lösung hinterlässt es krystallinisch. Bei der Einwirkung des PCl_5 auf Benzylphenol entsteht noch ein chlorhaltiges Oel, vielleicht $\Theta_6H_5.\Theta H_2.\Theta_6H_4Cl$. — Beim Erwärmen des Benzylphenols mit $1^1/_2$ Thln. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht eine in Wasser lösliche Masse, welche eine Sulphosäure enthält. Diese, sowie Baryt-, Blei- und Kupfersalz wurde nicht krystallisirt erhalten, aber die Analyse der Salze deutet auf eine Disulphosäure von der Zusammensetzung $\Theta_6H_5.\Theta H_2.\Theta_6H_2\begin{cases}\Theta H\\(S\Theta_3H)_2\end{cases}$. — Unter der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium geht eine geringe Menge von Benzylphenol in das Natriumsalz der *Benzyloxybenzoësäure*, $\Theta_6H_5.\Theta H_2.\Theta_6H_3\begin{cases}\Theta H\\\Theta\Theta.\Theta H\end{cases}$ über. Diese Säure krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in kleinen farblosen Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und in Aether lösen und bei 139 bis 140° schmelzen. Das Silbersalz ist ein weisser kräftiger Niederschlag, welcher aus einer grösseren Menge siedenden Wassers in kleinen Nadeln krystallisirt. (Gazz. Chim. Ital. **3**. 121; Ber. Chem. Ges. **6**. 757.)

Fr. Roderburg, Ueber *Oxycymol* u. *Thiocymol*. Vf. beschreibt einige noch nicht zum Abschluss gelangte Versuche, welche bezwecken, die aus Cymol dargestellten Oxy- und Thioderivate mit den aus Campher direct bereiteten zu vergleichen. Er fand, dass dieselben identisch waren. (Ber. Chem. Ges. **6**. 669.)

Franchimont theilt mit, dass er bei der *Darstellung von Benzylcyanid* aus chlorobenzolhaltigem Benzylchlorid als Nebenproduct drei krystallisirte Körper erhalten hat. Der eine

schmilzt bei 213° und hat die empirische Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_2$, scheint demnach als ein Condensationsproduct von 3 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser betrachtet werden zu können. Der zweite schmilzt bei 220° und der dritte bei 92°. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **20.** 2.)

Rud. Fittig, Ueber die *Umwandlung des Hydrobenzoinchlorides in Tolan.* Nachdem Limpricht und Schwanert aus dem Stilbenbromid, $C_{14}H_{12}Br_2$, durch successive Behandlung mit essigs. Silber u. alkoholischem Kali kein Hydrobenzoin, sondern damit isomere Körper (Toluylenalkohol und Isotoluylenalkohol) erhalten haben (C.-Bl. 1871. 723), schien es dem Vf. von Interesse zu sein, die Beziehungen des Hydrobenzoins zu dem Stilben und Tolan zu erforschen. Hydrobenzoinchlorid (durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydrobenzoin erhalten) geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali leicht und vollständig in Tolan über. Zu dieser Umwandelung ist weder sehr hohe Temperatur, noch langes Kochen erforderlich. Vf. übergoss das Chlorid in einer weiten Proberöhre mit etwas Alkohol, fügte ein Stückchen Kalihydrat hinzu und erhitzte so lange zum Sieden, bis der grösste Theil des Alkohols verflüchtigt war und sich unten im Röhrchen eine wässrige Schicht abzuscheiden anfing. Dann wurde etwas Wasser hinzugesetzt und, um besser filtriren zu können, mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein farbloses Oel auf der Oberfläche ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Dieses war chemisch-reines Tolan, denn seine alkoholische Lösung lieferte beim freiwilligen Verdunsten bis zum letzten Tropfen die für das Tolan so charakteristischen grossen durchsichtigen, stark glänzenden Krystalle, welche momentan bei 60° schmolzen. Man kann auf diese Weise kleinere Quantitäten (einige Grm.) Hydrobenzoin in einer halben Stunde in Tolan verwandeln und darauf vielleicht eine praktische Darstellungsweise des Tolans basiren. Zu dem Zwecke fügt man zu 1 Mol. Hydrobenzoin in einem offenen Gefässe etwa $2^1/_2$ Mol. Phosphorchlorid, erwärmt einen Moment mit einer kleinen Flamme sehr vorsichtig und schüttet, wenn die ziemlich heftige Reaction vorüber ist, die Masse in Wasser, wäscht den Niederschlag mit etwas kaltem Alkohol und behandelt ihn dann in der oben beschriebenen Weise mit alkoholischem Kali. (Ann. Chem. Pharm. **168.** 74.)

Ad. Claus und **Pfeifer**, Ueber *Dichlorbenzoësäure.* Pfeifer hat die früher angekündigten Untersuchungen über Dichlorbenzoësäure (C.-Bl. 1872. 665) ausgeführt. Es wurde Dichlorbenzoësäure durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Benzoësäure in grösseren Mengen dargestellt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen weichen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, welche bei 156° C. schmelzen. Sie lässt sich unzersetzt sublimiren, verflüchtigt sich in geringer Menge mit den Wasserdämpfen, schmilzt aber, wenn sie rein ist, nicht unter kochendem Wasser. Das in feinen, schwach glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirende Calciumsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Claus hebt hervor, dass diese Angaben in mancher Hinsicht nicht mit den bisherigen übereinstimmen und wird die Untersuchung fortsetzen. (Ber. Chem. Ges. **6.** 721.)

V. Meyer und **W. Michler**, Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von *Natriumamalgam auf Dinitrobenzoësäure.* Löst man letztere in Natronlauge u. fügt Natriumamalgam hinzu, so erhält man zuletzt eine klare, aber vollkommen schwarze Flüssigkeit, welche bei grösserer Verdünnung braun erscheint. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet sich eine Säure in schwarzen Flocken ab, welche nach dem Trocknen ein völlig amorphes sammetschwarzes Pulver bildet, das in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig unlöslich ist. Die Analyse des Zink-, Silber- und Bariumsalzes führte zu der Formel

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\ N\diagdown\\ N\diagup\end{array}\right. O,$$

wonach die Säure vielleicht passend als *Diazoxybenzoësäure* bezeichnet werden darf. Das Silbersalz explodirt beim Erhitzen, das Zink- und Bariumsalz ebenfalls, aber viel weniger heftig. Letzteres bei 70° getrocknet ist so elektrisch, dass seine Partikelchen in der Schale, in der man es aufbewahrt, Stunden lang umherspringen. (Ber. Chem. Ges. **6.** 746.)

E. Pratesi, Ueber die *Amidochlorbenzolsulphosäure.* Vf. hat phenolsulphosaures Toluidin, chlorphenolsulphosaures Anilin und phenolsulphosaures Chloranilin der trocknen Destillation unterworfen und dabei folgende Reactionen erhalten:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}OH\\ SO_3H.C_6H_4.CH_3.NH_2\end{array}\right\} = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}OH\\ H\end{array}\right. + C_6H_3.CH_3\left\{\begin{array}{l}NH_2\\ SO_3H\end{array}\right.$$

Toluidinphenolsulphat. — Phenol. — Amidotoluolsulphosäure.

$$C_6H_3Cl\left\{\begin{array}{l}OH\\ SO_3H.C_6H_5.NH_2\end{array}\right\} = C_6H_3Cl\left\{\begin{array}{l}OH\\ H\end{array}\right. + C_6H_4\left\{\begin{array}{l}NH_2\\ SO_3H\end{array}\right.$$

Anilinchlorphenolsulphat. — Chlorphenol. — Amidobenzolsulphosäure.

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}OH\\ SO_3H.C_6H_4Cl.NH_2\end{array}\right\} = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}OH\\ H\end{array}\right. + C_6H_3Cl\left\{\begin{array}{l}NH_2\\ SO_3H\end{array}\right.$$

Chloranilinphenolsulphat. — Phenol. — Amidochlorbenzolsulphosäure.

Der in den betreffenden Säuren enthaltene Benzolrest entstammt also dem Anilin oder dem Toluidin. (Gazz. Chim. Ital. **2.** 555; Ber. Chem. Ges. **6.** 756.)

H. E. Armstrong, Ueber die Einwirkung der *Schwefelsäure auf substituirte Aniline.* Die Mittheilung von Smyth (C.-Bl. 1873. 504) über die Sulphosäuren der Methylaniline veranlasst den Vf. zur Mittheilung folgender Versuche, die er schon vor 2 Jahren ausgeführt hat. Rauchende Schwefelsäure wurde tropfenweise zu Aethylanilin gesetzt, wobei folgende Reaction stattfand:

$$(C_6H_5)(C_2H_5)HN + 2H_2SO_4 = [C_6H_4(HSO_3)]H_2N + C_2H_5HSO_4 + H_2O.$$

Ferner erhielt Vf. gemeinschaftlich mit Prevost durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylanilin ein Barytsalz von der Formel $(CH_3)_2.[CH_4(SO_3Ba)]N + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dies ist wohl dasselbe Salz, welches Smyth beschreibt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 663.)

J. Guareschi, Ueber die Einwirkung von *Amiden auf Phenole.* Lässt man eine Lösung von *Benzamid* in Phenol am Rückflusskühler kochen, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält eine reichliche Menge von *Phenylbenzoat.*

$$C_6H_5.CO.NH_2 + C_6H_5.OH = NH_3 + C_6H_5.CO.O.C_6H_5.$$

In ähnlicher Weise giebt *Acetamid* mit Leichtigkeit reines *Phenylacetat.* Bekanntlich werden beide Verbindungen durch Ammoniak wieder in umgekehrter Weise zersetzt. — Auf *Methylsalicylat* wirkt Benzamid in complicirterer Weise ein. Unter anderen Producten bildet sich auch hier Phenylbenzoat neben einer gelben stickstoffhaltigen, bei 254—256° schmelzbaren Substanz, welche aus der Lösung in siedendem Chloroform krystallisirt erhalten wird; ihre Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 758.)

H. Hübner und **H. Retschy**, Ueber *Amidobenzol* und eine einfache *Darstellung des Metadiamidobenzols.* Acetanilid wurde bromirt und dann nitrirt, das hierdurch erhaltene Bromnitroacetanilid in Bromnitroanilin und dieses durch frei werdenden Wasserstoff in Diamidobrombenzol (Schmelzp. 63°) übergeführt, aus welch letzterer man endlich durch sehr lange Einwirkung von Wasserstoff das Metadiamidobenzol erhält. Ueber den Zweck dieser Untersuchung, sowie die daraus sich ergebende Schlussfolgerung vergleiche man das Original. (Ber. Chem. Ges. **6**. 795.)

H. Hübner und **P. F. Roos**, Ueber *isomere Bromtoluidine.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 799.)

H. E. Armstrong und **Prevost**, Ueber die Einwirkung von *Schwefelsäure auf Diazoverbindungen.* Bekanntlich hat zuerst Griess gezeigt, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Diazoverbindungen Sulphosäuren erhalten werden. Kekulé und Leverkus aber haben erst dieser Beobachtung die richtige Deutung verliehen, indem sie bewiesen, dass die aus dem Diazobenzol erhaltene Säure mit der direct aus Phenol dargestellten Phenoldisulphosäure identisch sei; es bildet sich wohl zuerst die Phenolmonosulphosäure, welche bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure in Disulphosäure übergeht. Es wird sich unzweifelhaft diese Reactionsart verallgemeinern lassen. Um dies zu prüfen, haben die Vff. das Diazoderivat der Sulphanilsäure probirt und eine Phenoldisulphosäure erhalten, welche mit der aus Phenol dargestellten identisch ist. Sie wollen diese Beobachtungen weiter fortsetzen und zunächst das Verhalten des Diazoderivates der mit Sulphanilsäure isomeren Säure und der Diazoderivate der drei isomeren Amidobenzoësäuren untersuchen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 664.)

D. Tommasi und **H. David**, Ueber eine *Verbindung von Pikrinsäure und Essigsäureanhydrid.* Wenn man Essigsäureanhydrid auf Pikrinsäure einwirken lässt, so erhält man eine Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$. Um diese darzustellen, erhitzt man am Rückflusskühler einige Stunden lang 1 Thl. Pikrinsäure mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid. Man erhält eine vollkommen klare, sehr wenig gelb gefärbte Flüssigkeit, welche aus einer Lösung des Acetylpikrates in überschüssiger Essigsäure besteht. Um jenes zu isoliren, giesst man die Lösung in Wasser, worauf sich das Pikrat in Form eines weissen, schwach gelblich gefärbten krystallinischen Pulvers abscheidet. Es schmilzt zwischen 75 und 76° zu einem blassgelben Oele, beginnt bei 120° sich unter Ausstossung von Essigsäuredämpfen zu zersetzen und ist in Aether, Alkohol, Essigäther, Schwefelsäure, Salpetersäure u. Salzsäure leicht löslich. An der Luft färbt es sich nach einigen Stunden gelb und wird durch Alkalien in Essigsäure und Pikrinsäure gespalten. (C. r. **77**. 207.)

H. Schiff, Weitere Untersuchungen über die *Synthese von Gerbsäuren. Phloretinsäure* giebt mit Phosphoroxychlorid bei etwa 60° eine weisse Masse, welche mit Aether, Weingeist und Wasser gewaschen und dann aus siedendem Eisessig krystallisirt, der Formel $C_{27}H_{26}O_7 = 3C_9H_{10}O_3 - 2H_2O$ entspricht. Diese Verbindung bezeichnet Verf. mit dem Namen *Triphloretid.* Sie besitzt keine Gerbsäurereactionen. — *Phloroglucin* wird durch Phosphoroxychlorid theilweise in *Phloroglucid.* $C_{12}H_{10}O_5$, verwandelt. — Aus nach Graebe's Angabe dargestellter *Trichlorhydrochinonsulphosäure* wurde dagegen bei Behandlung mit Phosphoroxychlorid eine nicht krystallinische Substanz erhalten, welche alle Gerbsäurereactionen besitzt. Diese Substanz ist jedoch nicht in einem zur Analyse erforderlichen Grade von Reinheit erhalten worden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 759.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

W. v. Knieriem und **Ad. Mayer**, Ueber die *Ursache der Essiggährungen*. (Landw. Vers.-St. **16**. 305.)

Ad. Mayer, Studien über die *alkoholische Gährung*. (Landwirthschaftl. Vers.-Stat. **16**. 277.)

Arn. Heintz, Ueber *Athmung und Binnenluft der Zuckerrüben*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 670.)

W. Henneberg, Ueber das *genetische Verhältniss der Asparaginsäure und Eiweiss*. Vf. erinnert daran, dass er schon seit längerer Zeit in seinen Vorträgen über landwirthschaftliche Fütterungslehre auf die nachstehende Gleichung aufmerksam macht:

$$\begin{aligned} C_{48}H_{38}N_6O_{16} = & \; C_{24}H_{24}N_6O_{18} \text{ (3 Aeq. Asparagin)} \\ & + C_{32}H_{32} \quad O_{32} \text{ (}^8/_3\text{ Aeq. Glykose)} \\ & - C_8 \qquad O_{16} \text{ (8 Aeq. } CO_2\text{)} \\ & - \quad H_{18} \qquad \text{(18 Aeq. HO).} \end{aligned}$$

Die Rückbildung von Eiweiss und Asparagin bei Gegenwart von Zucker ist danach rechnerisch leicht verständlich; das thatsächliche Verhältniss damit natürlich lange nicht aufgeklärt. Die Gleichung kann mehr oder weniger auch dazu dienen, in Erinnerung zu bringen, dass Zöller bei seinen Versuchen über Ernährung und Stoffbildung der Pilze (J. für Landw. 1871. S. 284) die Schimmelvegetation einer Nährflüssigkeit, welche als organische Säure Aepfelsäure enthielt, asparaginhaltig befunden hat, und dass theils von Ritthausen und Kreusler, theils von Hlasiwetz und Habermann Asparaginsäure als ein allen Eiweisskörpern gemeinsames Zersetzungsproduct nachgewiesen ist. (Landwirthschaftl. Vers.-St. **16**. 184.)

W. Müller, Das *Athmen der Frösche*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 709.)

Rabuteau und **Papillon**, Untersuchungen über einige *Flüssigkeiten im Körper der Fische, der Schalthiere und der Kopffüssler*. (C. r. **77**. 135.)

Pott, Analyse eines *Fleischmehles* aus Fray-Bentos. Aus Fray-Bentos wird ein Fleischmehl (Fleischrückstände in Pulverform), als Nebenproduct der Fleischextractfabrication gewonnen, als Futtermittel in den Handel gebracht. Die Analyse dieses Präparates führte zu folgenden Resultaten: 10,48 p. c. Wasser, 4,88 Asche, 72,06 Proteïnsubstanz, 12,42 Fett. Der geringe Aschengehalt, sowie die geringe Menge der in Wasser löslichen mineralischen Salze (0,64 p. c.), und endlich die beträchtliche Verminderung der Kalisalze (die reine Asche enthielt ca. 5 p. c., während die reine Asche frischen Ochsenfleisches 46—48 p. c. Kali enthält), sprechen dafür, dass das Fleischmehl ein ausgelaugter Fleischrückstand ist. (Landw. Vers.-St. **16**. 193.)

Th. Schloesing, Ueber die *Salpeterbildung im Boden*. (C. r. **77**. 203.)

Alw. Rümpler, Ueber *eisen- und thonerdehaltige Superphosphate* u. deren analytische Untersuchung. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 151.)

Al. Müller, Ueber den gegenwärtigen Stand der *Städtereinigungs-* und *Wasserbeschaffungsfrage* für Berlin. (Landw. Vers.-St. **16**. 241.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Rob. Otto, Ueber einen neuen Fund von *Struvit*. Bei dem Abbruche eines in Braunschweig an der alten Knochenhauerstrasse gelegenen Hause fand sich eine etwa 7 Fuss tief unter dem Niveau des Strassenpflasters befindliche und mehrere Fuss mächtige Schicht von verwesten Excrementen mit einer Menge von Krystallen durchsetzt. Diese Krystalle bestehen, nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zu urtheilen, aus dem seltenen Minerale, welches zuerst nach dem grossen Brande in Hamburg bei dem Umbau der Nicolaikirche in einer Moorerdeschicht aufgefunden und von dem Apotheker Ulex Struvit genannt worden ist. Weitere Mittheilungen über den interessanten Fund, sowie über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle behält sich Vf. vor. (Ber. Chem. Ges. **6**. 783.)

C. Rammelsberg, Ueber die chemische Zusammensetzung des *Vesuvians*. In allen Vesuvianen ist $\bar{R} : Si = 1 : 3{,}5$, wie schon Scheerer angenommen hatte. In allen, Wilui ausgenommen, ist $\bar{R} : R = 1 : 4$, und $(H, K) : R = 1 : 2{,}66$. Im Vesuvian von Wilui hingegen ist $\bar{R} : R = 1 : 4{,}5$ und $(H, K) : R = 1 : 9$. Demnach erhält die Mehrzahl den Ausdruck $H_3R_6\bar{R}_2Si_7$ und der Vesuvian von Wilui $HR_9\bar{R}_2Si_7$. Die Vesuviane sind demnach nicht Halb- oder Singulosilicate, sondern können als Halb- und Drittelsilicate betrachtet werden (Ber. Chem. Ges. **6**. 783.)

Delage, Ueber die *Eisenmineralien* des Departements Ille-et-Vilaine. (C. r. **77**. 110.)

Ad. Mayer, Ueber das *Verhältniss von Kalk und Kohlensäure in Brunnenwässern*. (Landw. Vers.-St. **16**. 274.)

E. v. Meyer, Ueber die *Quellengase des Inselbades* (bei Paderborn) und deren Verwendung zur *Inhalation*. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **7**. 181.)

R. Fresenius, *Analyse der Carls-Quelle zu Bad Helmstedt*. Das Wasser der Quelle erscheint im Trinkglase hell, fast klar. Geschmack milde eisenartig; Temperatur 15° C. bei 11,0° C. Lufttemperatur. Die Quelle liefert in einer Stunde 684,60 Lit. Spec. Gew. des Wassers = 1,0000381 bei 20° C. Die Zusammensetzung ist folgende. In der ersten Rubrik sind die kohlensauren Salze als einfache Carbonate u. in der zweiten als wasserfreie Dicarbonate berechnet:

	In 1000 Gewthln.	In 1000 Gewthln.
Chlornatrium	0,026189 pr. M.	0,026189 pr. M.
salpeters. Natron	0,003126	0,003126
salpeters. Ammon	0,000593	0,000593
salpeters. Kali	0,011244	0,011244
schwefels. Kali	0,004740	0,004740
schwefels. Kalk	0,017350	0,017350
basisch-phosphors. Kalk	0,000679	0,000679
phosphors. Thonerde	0,000021	0,000021
schwefels. Baryt (mit Spuren von Strontian)	0,000143	0,000143
kohlens. Kalk	0,006650	0,009576
„ Magnesia	0,007440	0,011337
„ Eisenoxydul	0,018553	0,025590
„ Manganoxydul	0,000251	0,000374
Kieselsäure	0,009183	0,009183
harzartige organische Substanz	0,000389	0,000389
humusartige „ „	0,003451	0,003451
Summe der festen Bestandtheile	0,110002 pr. M.	0,123958 pr. M.
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Dicarbonaten verbunden	0,013956	—
Kohlensäure, völlig freie	0,083968	0,083968
Schwefelwasserstoff, Spuren	—	—
Stickgas, geringe Menge	—	—
Summe aller Bestandtheile	0,207926 pr. M.	0,207926 pr. M.

(Journ. pr. Chem. [N. F.] **7**. 191.)

Pott, *Analyse eines Schlammes*. Ein Schlamm aus dem kleinen Flüsschen „Wurm" bei Aachen enthielt 8,60 p. c. Feuchtigkeit, 10,05 organische Substanz und 81,35 Mineralbestandtheile. Der bei 100° getrocknete Schlamm zeigte einen Stickstoffgehalt von 0,447 p. c. (Landw. Vers.-St. **16**. 196.)

Tschermak, Ueber die *chemische Beschaffenheit der Meteoriten*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 674.)

Ueber die Constitution der gelösten Wasserstoffsäuren und über die umgekehrten Reactionen, welche sie ausüben,

von

BERTHELOT.

Um über die wirkliche Constitution der durch Vereinigung von Wasserstoffsäuren mit Wasser entstehenden Flüssigkeiten und über den Einfluss dieser Constitution auf die Reactionen der Säuren Aufschluss zu erhalten, geht Vf. von folgenden Erwägungen aus.

1. Die progressive Zunahme der *Verdünnungswärme* mit der Wassermenge spricht für die Existenz bestimmter Hydrate, welche in sehr concentrirten Lösungen nur unvollständig gebildet sind und erst durch weiteren Wasserzusatz entstehen. Die Aenderungen in der Gestalt der Curve, welche man erhält, wenn man die durch Verdünnung erhaltene Wärmemenge graphisch darstellt (C.-Bl. 1873. 296), führen zu der Annahme folgender Hydrate:

$$HCl + 8\,H_2O_2, \quad HBr + 4\,H_2O_2, \quad HJ + 4\,H_2O_2.$$

2. Auch aus der Tension der Wasserstoffsäureanhydride in ihren Lösungen lässt sich auf die Existenz solcher Hydrate schliessen. Man braucht nur zu untersuchen, ob eine Grenze der Verdünnung existirt, unterhalb deren die Wasserstoffsäuren durch einen Gasstrom nicht mehr in wahrnehmbarer Menge ausgetrieben werden. Zu diesem Zwecke leitete Vf. einen langsamen Strom von Kohlensäure durch verschiedene wässrige Säuren und dann in eine Lösung von salpetersaurem Silber. Die Grenze entspricht bei 12⁰ nahezu folgenden Zusammensetzungen:

$$HCl + 6{,}5H_2O_2; \quad HBr + 4{,}2H_2O; \quad HJ + 4{,}7H_2O_2$$

Diese Zusammensetzungen stimmen ungefähr mit den früher von Bineau und von Roscoe u. Dittmar erhaltenen Resultaten überein. Gleichwohl zeigen sie nicht die absolute Bestimmtheit chemischer Verbindungen; denn auch unterhalb der angegebenen Grenze werden die Wasserstoffsäuren in Gasform noch ausgetrieben, doch nur in sehr geringer Menge. Erst bei 8—9 H_2O_2 tritt für Chlorwasserstoffsäure der Punkt ein, bei welchem der durchgeleitete Gasstrom nachher auf Silberlösung nicht mehr einwirkt. Bei den beiden anderen Säuren ist die Grenze zwischen einer schwachen und einer unmerklichen Gasaustreibung weit enger. Diese Grenzen und diese Unterschiede entsprechen durchaus der Gestalt der drei thermischen Curven u. Vf. wird hierauf weiter unten nochmals zurückkommen, nachdem er die reciproken Wirkungen der drei Wasserstoffsäuren besprochen hat.

Die Grenzwerthe schwanken ein wenig mit der Temperatur u. mit dem Drucke, wie aus den Versuchen von Roscoe u. Dittmar hervorgeht. Wenn der Druck zwischen 0,05 und 2,50 M. schwankt, so schwankt die Zusammensetzung desjenigen Gemenges, welches bei bestimmter Temperatur und unter bestimmtem Drucke überdestillirt, zwischen $HCl + 6{,}7H_2O_2$ u. $HCl + 9{,}3H_2O_2$. Die Bromwasserstoffmischungen, welche bei 16—153⁰, jedes unter einem bestimmten Drucke, sieden, schwanken zwischen $HBr + 4{,}2\,H_2O_2$ und $HBr + 5\,H_2O_2$; Jodwasserstoff endlich, bei 15 und 127⁰ siedend, schwankt zwischen $HJ + 4{,}7H_2O_2$ und $HJ + 5{,}5\,H_2O_2$.

Schwankungen zwischen so engen Grenzen lassen sich sehr gut mit der Existenz zweier oder mehrerer Hydrate, von denen das eine beständig ist und die anderen wasserärmeren im Zustande theilweiser Dissociation sich befinden, in Einklang bringen. Die letzten Anzeichen dieser Dissociation bei zunehmender Wassermenge lassen sich leichter durch das Gasaustreibungsverfahren als durch Sieden erkennen, weil sich bei ersterem weit geringere Spannungen bemerklich machen.

Uebrigens wird durch den Gasstrom das Säureanhydrid u. nicht ein bestimmtes Hydrat ausgetrieben; denn Bromwasserstoffgas, mit Wasserdampf gesättigt, giebt dieselbe Lösungswärme wie vollkommen trocknes Gas, woraus folgt, dass das Gas keinen Dampf eines bereits gebildeten Hydrates enthält.

3. Die concentrirten Lösungen enthalten daher *Wasserstoffsäureanhydrid*, dessen Menge bei einer bestimmten Temperatur sich, abgesehen von der Dissociation, aus der Zusammensetzung der unveränderlichen Lösungen berechnen lässt. Solche Lösungen sind Gemenge von 1 oder 2 Hydraten mit wasserfreier Säure, welche letztere einfach gelöst, d. h. innerhalb jener Hydrate in den flüssigen Zustand übergegangen ist. Vf. hat versucht, die Wärme zu berechnen, welche die flüssige Säure entwickelt, indem sie sich nachher mit einem grossen Ueberschusse von Wasser verbindet; die Rechnung kann annähernd ausgeführt werden, wenn man die beständige Lösung, welche unverändert bei gewöhnlicher Temperatur destillirt, mit der bei derselben Temperatur gesättigten Lösung, in welcher das Anhydrid dem Drucke der Luft das Gleichgewicht hält, vergleicht: an diese letztere muss man sich halten, da in den verdünnten Lösungen die reciproke Wirkung zwischen der flüssigen Säure und ihren Hydraten schon mit Verminderung der Spannung und Entwicklung von Wärme Statt hat. Unter diesen Voraussetzungen leitet Vf. aus seinen Untersuchungen ab, dass

HCl (durch Lösung flüssig) + eine grosse Menge Wasser entw. ungefähr	+ 6,3 Cal.
HBr — —	+ 8,6 „
HJ — —	+ 7,3 „

Diese Werthe, welche Vf. auf Grund der Hypothesen, nach denen sie abgeleitet sind, mit allem Vorbehalte giebt, verdienen doch Beachtung wegen ihrer Uebereinstimmung, da sie ungefähr gleich den Verdünnungswärmen der Salpetersäure (+ 7,7) und der Schwefelsäure (+ 8,4) sind. Die flüssigen Wasserstoffsäuren würden unter den obigen Voraussetzungen, d. h. wegen der Erniedrigung ihrer Gasspannung durch Verdünnung mit Wasser, mit der conc. Schwefel- und Salpetersäure vergleichbar sein, ein Schluss, der auch mit den chemischen Reactionen dieser Säuren im Einklange steht.

4. Die Präcipitation der gelösten alkalischen Chlorüre durch conc. Chlorwasserstoffsäure kann gleichfalls zur Controle des hydratischen Zustandes der letzteren dienen. Vf. hat untersucht, welches die Zusammensetzung einer wässrigen Chlorwasserstofflösung sein muss, damit eine kleine Menge dieser Flüssigkeit in einem beträchtlichen Volumen einer kaltgesättigten Lösung von Chlorkalium einen Niederschlag erzeugt. Diese Grenze entspricht nahezu $HCl + 7{,}5 H_2O_2$. Sie variirt übrigens mit der Temperatur, wie die Löslichkeit selbst. Eine verdünnte Säure bringt gar keinen Niederschlag hervor, in welchem Maasse man sie auch anwenden mag. Mit anderen Worten, die Sache verhält sich ganz so, wie wenn eine concentrirtere Säure der Salzlösung Wasser entzieht, um sich durch dieses selbst in ein beständiges Hydrat zu verwandeln. Das Salz, welches nicht mehr die zu seiner Auflösung nöthige Menge Wasser hat und übrigens in dem entstandenen Säurehydrate unlöslich ist, muss sich demnach in entsprechender Menge abscheiden.

Für Chlornatrium ist die Grenze ungefähr $HCl + 6 H_2O_2$, für Chlorammonium $HCl + 5 H_2O_2$; letztere Grenze ist etwas niedriger wegen der merkbaren Löslichkeit des Ammoniaksalzes in conc. Chlorwasserstofflösungen. Bei Chlorbarium dagegen ist die Differenz $HCl + 9 H_2O_2$. Sie ist etwas höher, wahrscheinlich weil sich hier ein Gleichgewicht zwischen einem höheren Chlorwasserstoffhydrate u. dem bekannten Hydrate des Chlorbariums herstellt.

Man sieht, dass die eben erwähnten Versuche mit den Versuchen über die Tension und über die Wärmetönung übereinstimmen, um die Existenz einer gewissen Menge Säureanhydrids in concentrirten Lösungen darzuthun; zugleich liefern sie neue Unterlagen zu einer Discussion über den wahren Hydratationszustand der gelösten Körper.

5. Vf. hat sich deshalb so eingehend mit der Constitution der gelösten Wasserstoffsäuren beschäftigt, weil dieselbe eine wichtige Rolle bei den chemischen Reactionen und besonders bei denen spielt, deren Zeichen sich mit der Concentration der Flüssigkeit ändert.

Hierher gehören die Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon und Chlorwasserstoffs. und die umgekehrte Fällung in einer salzsauren Lösung von Chlorantimon. Vf. hat den Grenzwerth dieser Reaction zu bestimmen gesucht und ihn bei gewöhnlicher Temperatur gleich $HCl + 6 H_2O_2$ gefunden. Eine concentrirtere Säure greift natürliches Schwefelantimon unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff an, aber es genügt, der Flüssigkeit (welche ein wenig Schwefelwasserstoff gelöst enthält) so viel Wasser zuzusetzen, dass obige Grenze überschritten wird, um sofort den orangegelben Niederschlag von Schwefelantimon zu erzeugen. Dies ist ein interessanter *Vorlesungsversuch*. An der Grenze selbst bedeckt sich das natürliche Schwefelantimon an der Berührungsstelle der Säure nach einigen Stunden mit einer flockigen Schicht von Schwefelantimon, welches zuerst gelöst und dann wieder gefällt worden ist, in Folge geringer Aenderungen der Concentrationsverhältnisse an der Berührungsstelle. Diese Grenze, $HCl + 6 H_2O_2$, welche nahezu dem

durch die Spannungsversuche aufgefundenen beständigen Hydrate entspricht, wird durch Temperaturerhöhung in gleichem Sinne geändert. Es folgt hieraus, dass das Schwefelantimon durch das Säureanhydrid bei Abwesenheit der beständigen Hydrate angegriffen und bei Gegenwart der letzteren wieder in Schwefelantimon zurückverwandelt wird.

Die Einwirkung der conc. Chlorwasserstoffsäure auf natürliches Schwefelantimon findet nach des Vfs. Beobachtungen unter beträchtlicher Abkühlung Statt; aber diese Erscheinung rührt von der Entstehung des gasförmigen Körpers, nämlich des Schwefelwasserstoffgases her. Denn die Menge der absorbirten Wärme ist geringer als die Lösungswärme dieses letzteren Gases: Die Erscheinung auf gelöste Körper bezogen, d. h. unter den Umständen, unter welchen der Angriff des Schwefelantimons durch conc. Salzs. stattfindet, ist daher in Wirklichkeit exothermisch. Wenn sie das thermochemische Zeichen anscheinend ändert, so ist dies nur eine Wirkung von der Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffes, d. h. die eines physikalischen endothermischen und nachfolgenden Vorganges. Umgekehrt aber hat Vf. gefunden, dass die Wärme, welche während der Einwirkung concentrirter Salzs. auf Schwefelantimon unter Entstehung von gelöstem Schwefelwasserstoff frei wird, geringer ist als die bei der Bildung der beständigen Säurehydrate aus Wassr und Säureanhydrid entwickelte Wärme. Es folgt hieraus, dass der Moment, in welchem die Wirkung aufhört und sich umkehrt, derjenige ist, wo keine wasserfreie Säure in der Flüssigkeit mehr existirt.

6. Dieselbe Erklärung lässt sich auch für die *reducirenden Wirkungen der Jodwasserstoffsäure* anwenden. Die gesättigte Lösung dieser Säure übt Wirkungen von weit grösserer Intensität aus, als die verdünnte. In der That werden die energischsten Reductionen nur durch das Jodwasserstoffanhydrid ausgeübt in Folge der grösseren Energie, welche dieses im Vergleiche mit seinen Hydraten besitzt. Es ist nicht die blosse Verdünnungswärme in unbestimmtem Sinne genommen, sondern die Transformationswärme des in den Lösungen enthaltenen Anhydrids in bestimmte Hydrate, welche die Reductionserscheinungen bedingt. Dieser Umstand erklärt auch die unerwartete Wirkung des Reagens. Wenn die destillirte Säure weniger wirksam ist, so rührt dies nur daher, weil sie in Folge ihrer Darstellung kein Säureanhydrid mehr besitzt.

7. Auch die *umgekehrten Reactionen zwischen conc. Jodwasserstoffsäure u. Schwefel* (unter Entstehung von Schwefelwasserstoff) u. zwischen *Schwefelwasserstoff u. Jod* (unter Entstehung von Jodwasserstoff) erklären sich hierdurch. Naumann, der diese umgekehrten Reactionen sorgfältig studirt hat, hat die Grenze derselben festgestellt und durch die Verdünnungswärme der erstgenannten Säure erklärt. Die neueren Untersuchungen gestatten, dies mit grösserer Bestimmtheit auszusprechen. Es ist auch hier nicht die blosse Verdünnungswärme, welche die Erscheinung erklärt, denn die Reaction $HS + J = HJ + S$ (bei gelösten Säuren und in Gegenwart einer grossen Menge Wasser) entwickelt etwa 8 Cal., also bedeutend mehr als die Verdünnungswärme der Jodwasserstoffsäure im Maximum der Concentration (4 Cal.) beträgt. Aber wenn die beiden Säuren gasförmig wären, so würde die umgekehrte Reaction fast 8 Cal. entwickeln, und sie bleibt exothermisch, wenn man sie unter der Voraussetzung berechnet, dass die beiden Säuren einfach gelöst und nicht mit Wasser verbunden sind. Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dass die Umkehrung des thermischen Zeichens und in Folge dessen die Umkehrung der Reaction nur eintreten kann, wenn man wasserfreie Jodwasserstoffsäure auf Schwefel zur Einwirkung bringt, während Schwefelwasserstoff das Jod unter Entstehung von Jodwasserstoffsäurehydrat bei Gegenwart einer grossen Menge Wasser angreift. Um dies auf experimentellem Wege zu bestätigen, theilt Vf. folgende Beobachtungen mit: Der Angriff des Schwefels auf conc. Jodwasserstoffsäure ist zu langsam, um die Feststellung der Grenze zu ermöglichen. Jodwasserstoffsäure, durch etwas freies

Jod gefärbt, wird durch gasförmigen Schwefelwasserstoff nicht angegriffen, so lange die Flüssigkeit concentrirter ist, als der Formel $HJ + 7 H_2O_2$ (25 p. c. HJ ungef.) entspricht, eine Grenze, die schon von NAUMANN beobachtet ist. Dies ist eine Folge der vollständigen Abwesenheit von Säureanhydrid in der Flüssigkeit. Jodwasserstofflösungen zu 50 und 20 p. c. mit Jod versetzt, werden durch Schwefelwasserstoff opak und nehmen einen eigenthümlichen Geruch an. Wenn man noch mehr Wasser hinzufügt, so entfärbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel und vollständiger Umwandlung des Jods in Jodwasserstoff. Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, die Flüssigkeiten mit viel Wasser zu verdünnen, wenn man Schwefelwasserstoff durch Jod bestimmen will; die Versuche zeigen, dass sich immer verschiedene intermediäre Verbindungen bilden, deren Kenntniss nöthig wäre, um die Discussion zu erschöpfen.

8. Durch Versuche über die *Einwirkung der conc. Schwefels.* und *der schwefligen Säure auf conc. Jodwasserstoffsäure*, wobei Schwefelwasserstoff und freies Jod entsteht, ist Vf. zu ähnlichen Schlüssen gelangt. Er fand, dass conc. Jodwasserstoffsäure die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff umsetzt, so lange ihre Concentration geringer ist, als der Formel $HJ + 7 H_2O_2$, d. h. 52 p. c. entspricht. Zwischen 50 und 100 p. c. entstehen intermediäre Producte und unterhalb 20 p. c. wird das Jod mehr oder weniger glatt in Jodwasserstoffsäure umgesetzt. Jene Grenze entspricht also jedenfalls derjenigen, bei welcher das Jodwasserstoffanhydrid aufhört in der Flüssigkeit zu existiren.

Als Gesammtresultat dieser Untersuchungen ergiebt sich, dass nur in den verdünnten Lösungen der Wasserstoffsäuren bestimmte u. beständige Hydrate existiren, während die conc. Lösungen zu gleicher Zeit Hydrate im Zustande der Dissociation und eine gewisse Menge Anhydrid enthalten. Hieraus erklären sich auch die umgekehrten Wirkungen, welche durch verdünnte und conc. Wasserstoffsäuren hervorgebracht werden. In der That besitzen die Anhydride gewisse Wirkungen, welche den Hydraten fremd sind, z. B. der Angriff des Schwefelantimons, die Hydrogenirung organischer Verbindungen, des Schwefels, der schwefligen Säure etc., während die Hydrate der Säuren diese Wirkung nicht besitzen oder selbst zu den umgekehrten Reactionen führen. Diese Umkehrung der thermischen Reaction entspricht immer der des thermischen Zeichens. (C. r. **76**. 741.)

Kleine Mittheilungen.

Verseifung durch Emulsion und das Verhalten der Seife beim Waschen; von ALB. FRICKE. Der grosse Vortheil, den man für die Verseifung der Fette aus dem Zustande derselben in Emulsion ziehen kann, ist durch MÈGE MOURIÈS hinreichend bekannt. Die Fette lassen sich auf eine einfache Art ohne Anwendung von Gummi etc. emulgiren, indem man Wasser und Fett (letzteres erforderlichen Falls in geschmolzenem Zustande) einige Augenblicke in einem Glase schüttelt, dessen Wände mit Wasser von einer eben verschwindenden alkalischen Reaction befeuchtet sind. Ein in dieser Weise emulgirtes Fett verseift sich nun ohne Anwendung von Wärme, indem man es mit überschüssiger Natronlauge von 20° B. versetzt und durch Umschütteln gehörig mischt. Es ändert hiernach bald seine Beschaffenheit und geht aus dem rein emulsiven Zustande in einen mehr flockigen über, während es vermöge seines geringeren specifischen Gewichtes in der schweren Lauge sich an der Oberfläche in einer Schichte ansetzt, die in ruhigem Stehen von einigen Stunden oder über Nacht in einen festen Seifenkuchen übergeht. Die Schicht darf nicht zu dick sein, etwa 4—5 Cmtr. Ein auf diese Weise gewonnener Kuchen hatte einen festen Zusammenhang und gab beim Brechen einen hell knackernden Ton. Er hatte dieselbe Zusammensetzung, wie auf gewöhnliche Weise gewonnene Seife. Die Anwendung dieser Methode scheint in der Praxis bis jetzt noch nicht versucht zu sein. Es würde sich dazu vor allen Dingen empfehlen, die Lauge auf die Emulsion nicht ruhend, sondern in Bewegung einwirken zu lassen, damit die Fettkügelchen stets gleichmässig von der Lauge umgeben bleiben, anstatt sich an der Oberfläche in einer verdichteten Schicht anzusammeln, in deren Zwischenräumen die Lauge nicht mehr frei circuliren kann. Ferner würde

erforderlich sein, die kalt erzeugte Seife einer Nachbehandlung zu unterwerfen, um ihr die für den Handel zukommende Form und Wassergehalt zu geben, namentlich auch ihr das freie Alkali zu entziehen. Schmelzen über kochendem Salzwasser würde wohl den Zweck am besten erfüllen.

Ueber das Verhalten der Seife zu Wasser wird in den Lehrbüchern in der Regel angegeben, dass die Seife durch viel Wasser in saures, sich niederschlagendes Salz und in gelöst bleibendes freies Alkali zersetzt wird. Vf. hat nun durch Versuche gezeigt, dass allerdings eine Zersetzung in dem erwähnten Sinne stattfindet, indem das zurückbleibende Salz ein saures ist, dagegen enthält die Lösung nicht freies Alkali, sondern ein basisches fettsaures Salz, wie folgende Zusammenstellung ergiebt:

	Seife.	Unlöslicher Theil.	Löslicher Theil.
Fette Säuren	89,55	91,36	86,51
Natron	10,45	8,64	13,49

(Pol. Journ. **209**. 46.)

Technische Notizen.

Colorimeter und Viscosimeter für Bier. *Colorimeter.* Ob ein Bier hell oder dunkel ist, ist keine gleichgültige Sache, weder für den Producenten, noch für den Wirth, welcher das Bier zu verschenken hat. Meist ist es ein ganz bestimmter Grad der Färbung, den man für ein gewisses Bier verlangt. Dasselbe Bier, ein wenig heller oder zu dunkel gefärbt, macht einen ganz anderen Eindruck: die Farbe ist ein unmittelbar in die Augen fallendes Merkmal. Ein in der Färbung abweichendes Bier sieht sofort ganz anders aus, und eine Abnormität hierin fällt nicht weniger auf, als wenn es dem Biere etwa an schaumhaltender Kraft mangelt, oder der Schaum selbst nicht die gehörige Consistenz hat, grossblasig ist etc. Das Colorimeter gestattet nun für die Praxis mehr als ausreichend genau den Grad der Farbentiefe des Bieres zu messen und anzugeben. Man konnte früher einem entfernten Producenten wohl im Allgemeinen angeben, ob man ein helles oder ein dunkles Bier wünsche; diese Bezeichnungen waren indess immer sehr unbestimmt. Das Colorimeter bezeichnet nun den Grad der Farbe eines Bieres mit derselben Präcision, wie z. B. das Thermometer die Wärme angiebt. Es besteht aus einem Glasgefässe, welches, ähnlich wie die bekannten Brausepulver-Gläser, durch eine verticale Scheidewand in zwei gesonderte Fächer getheilt ist. Das eine dieser Fächer wird mit dem zu prüfenden Biere gefüllt; das andere, welches mit einer Marke, bei der es gerade 100 C.-C. fasst, versehen ist, wird bis zu der Marke mit Wasser beschickt. Aus der dem Apparate beigegebenen Quetschhahn-Bürette lässt man nun vorsichtig so lange Zehntel-Normal-Jodlösung zu dem Wasser fliessen, bis die Farbe der Mischung möglichst mit derjenigen des Bieres übereinstimmt. Die in solcher Weise auf die hundert Cubikcentimeter Wasser verbrauchten Cubikcentimtr. Jodlösung bezeichnen die Farbentiefe des betr. Bieres mit einer grossen Genauigkeit. Die Vorrichtung hat daher auch bereits an vielen Orten ihren Weg in die Praxis gefunden. Das zum Fixiren der Bürette dienende Stativ besitzt eine besondere Solidität, fördert die Auslösung und Reinigung der Bürette wesentlich und setzt dieselbe keiner Gefahr des Zerbrechens aus. Das Nähere über die Methode findet sich im „Bayerischen Bierbrauer", 4. Jahrg. S. 40.)

Viscosimeter. Ebenfalls ein höchst einfaches Instrument, welches sich einer besonderen Theilnahme der Praktiker erfreut, wie es denn auch schon vielfach in Bierbrauereien als Hülfswerkzeug benutzt wird. Dasselbe ist dazu bestimmt, die Vollmundigkeit des Bieres zu messen, und besteht aus einer besonders construirten Pipette mit enger Ausflussmündung, die auf einem entsprechenden Stative mit Porcellanfuss befestigt ist. Das Saugrohr dieser Pipette ragt nach innen bis nahe auf den Grund des Bauches derselben. Durch diese Anordnung ist die beim Austropfen der Pipette saugende Flüssigkeitssäule während der ganzen Dauer desselben immer die gleiche; es fliesst demnach am Anfange wie am Ende gleich viel Flüssigkeit in derselben Zeit aus, was bei einer gewöhnlichen Pipette nicht der Fall ist. Um die Zeit, welche für das Austropfen eines bestimmten Volumens aus dem Viscosimeter erfordert wird, anzugeben, bedient man sich einer Secundenuhr, und es ist dem Instrumente hierfür ein markirtes Kölbchen beigefügt. Man füllt das Viscosimeter mit Bier oder Würze nahezu vollständig, bringt es, oben mit dem Finger geschlossen, auf sein Stativ über das leere Kölbchen und zieht dann den Finger zurück, während man in demselben Augenblicke den Stand des Secundenzeigers der Uhr beobachtet. Die Pipette tropft nun aus, und man notirt sich die Zeit, welche von der Flüssigkeit, resp. dem Volumen im Kölbchen bis zur Marke, für den Ausfluss in Anspruch genommen wird. Vergleicht man hiernach verschiedene Biere und Würzen mit einander, so finden sehr wesentliche und regelmässige Unterschiede Statt. Das eine Bier fliesst schneller aus, das andere langsamer, je nachdem es weniger oder mehr Vollmundigkeit besitzt. Das Münchener Hofbräuhaus-Bier ist wegen seiner Vollmundigkeit besonders bekannt und beliebt, und in der That zeigt auch eine Probe desselben mit dem Viscosimeter, dass dasselbe unter sonst gleichen Umständen um ein Wesentliches mehr Zeit zum Austropfen in Anspruch nimmt, als andere Münchener Biere. Setzt man die vom Hofbräuhaus-Biere hierbei verbrauchte Zeit = 100, so ist die Zeit für andere Münchener Biere = 94—96. (Der bayr. Bierbrauer, 1873. 35.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig

№ 37. Chemisches Central-Blatt. 10. September 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Technische Notizen. — Anzeiger.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Szily, Das *dynamische Princip von Hamilton* von der Thermodynamik. (Pogg. Ann. **149**. 74.)

O. Reynolds, Ueber die *Condensation einer Mischung von Luft und Dampf auf kalten Flächen.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 972.)

C. Decharme, Ueber das *Aufsteigen von Flüssigkeiten in engen Räumen* (Papierstreifen) *verglichen mit der aufsteigenden Bewegung derselben Flüssigkeiten in Capillarröhren.* (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 415.)

C. Decharme, Ueber die *absteigende Bewegung von Flüssigkeiten, verglichen mit der aufsteigenden Bewegung derselben in Capillarröhren.* (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 564.)

H. Herwig, Die *elektrodynamischen Erscheinungen* abhängig von der freien Elektricität an der Oberfläche der Stromleiter. (Pogg. Ann. **149**. 44.)

E. Riecke, Bemerkungen über die *Polpunkte eines Magnets.* (Pogg. Ann. **149**. 62.)

Sale, Ueber die Wirkung von Licht auf die *elektrische Widerstandsfähigkeit des Selens.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 973.)

E. Marchand, *Messung der chemischen Wirkung des Sonnenlichtes.* (Journ. Pharm. Chim. [4] **7**. 417.)

V. Fumouze, Ueber die *Absorptionsspectren des Blutes.* (Arch. sc. phys. et nat. **46**. 333.)

G. Bouchardat, Ueber das *spec. Drehungsvermögen des Chinins u. Cinchonins.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N S.] **20**. 15.)

Lockyer, Ueber die *Spectra der Haloidverbindungen* mehrerer Elemente. (Ber. Chem. Ges. **6**. 973.)

Stearn u. Lee, Ueber die Wirkung von *Druck auf die Spectren der Gase.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 973.)

H. W. Wiley, Ueber einen *automatischen Filtrirapparat.* Der Filtrirtrichter ist von gewöhnlicher Form und steht in einem gewöhnlichen Filtrirgestelle mit untergesetztem hinreichend grossen Glasgefässe. Senkrecht über ihm steht ein zweiter bedeutend grösserer Trichter, so dass die Axen beider in einer senkrechten Linie liegen. Das Rohr des oberen Trichters ist unten zu einer Spitze von einigen Millimetern innerem Durchmesser ausgezogen und da, wo es in den Trichter übergeht, durch einen eingeschliffenen, langen, senkrecht in die Höhe gehenden Glasstab verschlossen. Dieser Glasstab ist an dem einen Arm eines horizontal stehenden zweiarmigen Hebels befestigt, während mit dem andern Arme durch eine Stange der Anker eines Elektromagnets verbunden ist. Wird der Anker dieses Magnets angezogen, so lüftet sich dadurch der Glasstab im Trichter, wird er dagegen nicht angezogen, so fällt er durch seine eigne Schwere herab und schliesst den Trichter. Um dieses Oeffnen und Schliessen automatisch zu besorgen, ist noch ein mit dem Elektromagneten verbundenes Bunsen'sches Element vorhanden, dessen beide Poldrähte dicht neben einander

endigen u. durch ein kleines Quecksilbernäpfchen, welches von unten etwas emporgehoben wird, in leitende Verbindung gesetzt werden können. Die Emporhebung des Quecksilbernäpfchens, also die Schliessung des Stromes besorgt ein ungleicharmiger Hebel: der kürzere Arm desselben trägt das Quecksilbernäpfchen, der längere ist mittels eines Platindrahtes mit einer hohlen Glaskugel verbunden, welche als Schwimmer für den (kleinen) Filtrirtrichter dient. Sinkt die Flüssigkeit in diesem, so hebt sich das Quecksilbernäpfchen, der Strom wird geschlossen, der Anker angezogen und der obere Trichter gelüftet; ist genug Flüssigkeit nachgelaufen, so steigt der Schwimmer, der Strom öffnet sich, der Anker wird frei und der obere Trichter schliesst sich wieder u. s. w. (Sill. Amer. Journ. [3] **5**. 350.)

Arn. Heintz, Ueber *Dampfpressfilter*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 819.)

A. Sauer, Ueber eine neue Verwendung der *Kempf'schen Waschflasche*. Vf. benutzt dieselbe als Kohlensäureentwicklungsapparat und verbindet diesen durch ein Chlorcalciumrohr mit einer Vorrathsflasche für Zinnchlorürlösung. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 177.)

A. Gawalowski, Ueber eine Vorrichtung zur *Beschleunigung des Abdampfens* u. einen *Sicherheitsheber*. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 181.)

J. A. Artopé, Ueber einen neuen *Exsiccator*, bei dessen Anwendung der Tiegel sammt seinem Inhalte auch während der Wägung stets in völlig trockener Luft sich befindet. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 209.)

3. Anorganische Chemie.

L. Carius, Ueber *Absorption von Ozon in Wasser*. Vf. theilt Versuche mit, aus denen sich ergiebt, dass 100 C.-C. Wasser bei 0° und 760 Mm. Druck 0,748 bis 1,346 C.-C. Ozon absorbirten und zwar aus einem Gasgemenge, welches 1,149 bis 2,282 Ozon enthielt. Das Ozon war durch Elektrisirung von Sauerstoff erzeugt worden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 806.)

W. F. Donkin, Ueber die *directe Synthese des Ammoniaks*. Eine Mischung von etwa 3 Volumthln. Wasserstoff und 1 Stickstoff wurde durch einen Siemens'schen Inductionsapparat geleitet und das austretende Gas in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Nachdem ungefähr 1/2 Lit. des Gasgemenges durch den Apparat passirt war, wurde die Salzsäure mittels Nessler's Probe auf Ammoniak geprüft und zeigte deutliche Reaction für die Gegenwart desselben. Grosse Vorsicht war ausgeübt worden, um das Gasgemenge, bevor es in den Inductionsapparat gelangte, frei von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu machen, und ebenso wurde der Apparat, bevor er mit der Elektricitätsquelle verbunden wurde, und das die Salzsäure enthaltende Gefäss durch Auswaschen mit Wasserstoff und dann mit 1/2 Lit. des Gasgemenges von Sauerstoff befreit. (Ber. Chem. Ges. **6**. 973.)

K. Birnbaum, Ueber die *Hygroskopicität des Monocalciumphosphates*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 898.)

John Parry, Ueber die *Reduction von reinem wasserfreien Eisenoxyd* durch reine Kohle im Vacuum. (Chem. N. **27**. 313.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

Gladstone u. **Tribe,** Einwirkung des *Kupferzinkpaares auf Amyl- u. Methyljodür*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 678; C.-Bl. 1873. 243.)

J. H. Gladstone u. **A. Tribe,** Neue Untersuchung über die *Einwirkung des Kupferzinkpaares auf organische Körper*: Ueber *normales und Isopropyl-Jodid*. Die Einwirkung von Isopropyljodid auf das trockne Paar bei 50° beginnt in wenigen Minuten unter Entwicklung von Gasen, welche aus nahezu gleichen Volumen von Propylen und Propan bestehen. Zwei Reactionen

$$Zn + 2C_3H_7J = ZnJ + C_3H_6 + C_3H_8 \text{ und } 2Zn + 2C_3H_7J = ZnJ_2 + Zn(C_3H_7)_2$$

gehen bei 50° gleichzeitig nebeneinander, und wenn man auf 130° erhitzt, so spaltet sich die grösste Masse des $Zn(C_3H_7)_2$ in $Zn + C_3H_6 + C_3H_8$. Die Versuche mit normalem Propyljodid ergaben, dass man bis 80° erhitzen musste, bevor eine Wirkung stattfand. Bei 109° war die Reaction etwas lebhafter und ein wenig Gas entwickelte sich. Bei starkem Erhitzen endlich entwich Kohlensäure und eine grosse Menge von Zinkpropyl destillirte mit über. (Chem. N. **27**. 317.)

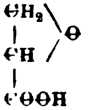
G. A. Barbaglia, Zur Kenntniss des käuflichen und des reinen *Isobutylaldehyds* und *Isobutylalkohols*. Da einige vergleichende Beobachtungen über den von ihm früher (C.-Bl. 1873. 582) aus käuflichem Isobutylaldehyd dargestellten Monochloraldehyd den Vf. überzeugt haben, dass derselbe nichts Anderes als Monochloraceton war, so gerieth er auf die Vermuthung, dass der angewandte (aus der unter Leitung des Dr. Krämer stehenden Fabrik von Kahlbaum bezogene) Isobutylaldehyd Aceton enthalten habe und untersuchte deshalb denselben. Das Resultat war eine Bestätigung jener Vermuthung. Um zu erfahren, woher dieses Aceton stammte, wurde auch der käufliche Isobutylalkohol untersucht und gefunden,

dass derselbe von absoluter Reinheit weit entfernt war. Reiner Isobutylalkohol giebt keine Spur von Aceton. Die grosse Menge von letzterem in dem käuflichen Isobutylaldehyd rührt also jedenfalls von den Verunreinigungen des Isobutylalkohols, aus dem der Isobutylaldehyd bereitet war, wahrscheinlich von Propylalkohol her. (Ber. Chem. Ges. **6**. 910.)

N. Nencki u. W. Leppert, Ueber die Einwirkung des *Essigsäureanhydrids auf Rhodanammonium.* Hierbei entsteht nicht, wie die Vff. erwarteten, der dem Acetylsenföl isomere Aether der Sulphocyansäure, sondern der saure Acetyläther der zweibasischen Persulphocyansäure: die *Acetylpersulphocyansäure*, $C_2H.(C_2H_3O)N_2S_3$. Diese Acetylverbindung zeigt in ihrem Verhalten mit der Persulphocyansäure die grösste Aehnlichkeit. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich, nur wenig in kochendem und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen gelben Nadeln. In Alkohol und Aether löst sie sich mehr als in kochendem Wasser. Ihre Lösungen reagiren schwach sauer und geben mit den meisten Metallsalzen unlösliche und amorphe Niederschläge. Vom verdünnten Ammoniak wird sie mit Leichtigkeit gelöst und kann durch Zusatz einer stärkeren Säure daraus unverändert abgeschieden werden. Von Alkalien wird sie dagegen rasch zersetzt. Beim Ansäuern und Erwärmen der alkalischen Lösung entweicht Essigsäure und Schwefelwasserstoff. Nach den sorgfältigen Analysen Völkel's ist die Persulphocyansäure zweibasisch. Es ist den Vff. nicht gelungen trotz vielfacher Bemühungen eine Metallverbindung der Acetylpersulphocyansäure, mit Ausnahme des Kupfersalzes von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da die Salze derselben schon beim Trocknen im Vacuum, wie es scheint, unter Bildung von Metallsulphiden sich leicht zersetzen. Mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure geht die Acetylpersulphocyansäure in Schwefelharnstoff über. (Ber. Chem. Ges. **6**. 902.)

Armstrong, Einwirkung von *Acetylchlorür auf Nitrate und Nitrite.* (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 6?3; C.-Bl. 1873. 258.)

C. Böttinger, Ueber *Brenztraubensäure.* Vf. hat seine Versuche, über die bereits (C.-Bl. 1873. 36) berichtet ist, fortgesetzt und kommt zu dem Resultate, dass für die Brenztraubensäure wohl die Formel



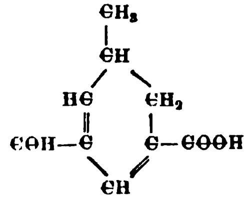
grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat als die bis jetzt angenommene. Sie erklärt die Ueberführung in Milchsäure und Propionsäure und ausserdem noch die so leicht stattfindenden Polymerisationen, und ein stricter Beweis zu Gunsten der einen oder anderen Constitution würde entweder die Synthese der Brenztraubensäure oder die Ueberführung derselben in eine genau studirte Substanz und zwar so, dass nur eine Formel der Bildung Genüge leistet, verlangen. Versuche, die Brenztraubensäure durch Wasseranlagerung in Glycerinsäure umzuwandeln, ergaben bis jetzt nur ein negatives Resultat. (Ber. Chem. Ges. **6**. 787.)

C. Böttinger, Ueber die Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid auf Brenztraubensäure.* Hierüber liegen Untersuchungen von Wichelhaus (C.-Bl. 1867. 869) u. von Climenko (C.-Bl. 1872. 451) vor, welche aber nicht mit einander übereinstimmen, denn während Jener bei Behandlung des Reactionsproductes mit H_2O nur Brenztraubensäure regenerirt erhielt, beschreibt Letzterer, bei Anwendung von Alkohol statt Wasser, den Aether der Dichlorpropionsäure, welcher von Wasser erst beim Erhitzen auf 136° Zersetzung erleidet. Vf. hat diese Versuche wiederholt, indem er das Phosphorchlorid unter Abkühlung auf die Brenztraubensäure einwirken liess und nachher allmälig Alkohol zusetzte. Hierbei entwich viel C_2H_5Cl und auch CO_2. Im Rückstande fand sich in der That der Aether von Climenko, $CH_3CCl_2COOC_2H_5$. Bei dieser Formel ist es aber nicht ersichtlich, wie daraus (nach Climenko) Carbacetoxylsäure entstehen soll, deren Constitution $CH_2(OH),CO.COOH$ ist. Betrachtet man dagegen die Brenztraubensäure als Aethylenoxyd, dessen einer Wasserstoff durch die Gruppe $COOH$ ersetzt ist, so werden alle diese Reactionen viel ersichtlicher. Da nach früheren Beobachtungen des Vfs. Brenztraubensäure für sich erhitzt keine Veränderung erleidet, dagegen das Barytsalz der aus jener entstehenden Hydruvinsäure unter gleichen Umständen vollständige Umwandlung erfährt, so untersuchte Vf., wie sich eine nur zum Theil neutralisirte Brenztraubensäure beim Erhitzen verhalte. Es wurden daher Röhren mit je 10 Grm. Brenztraubensäure, 6 Grm. Barythydrat und Wasser zugeschmolzen und auf 130° erhitzt. Man fand nach dem Erkalten Krystalle einer neuen Säure, welche bei 133° schmilzt, bei 126° krystallinisch erstarrt und nicht sublimirt; sie verflüchtigt sich auf Platinblech und unterscheidet sich daher bestimmt von der Uvitinsäure. Die Analyse ergab $C_9H_{10}O_4$ und es scheint, dass diese neue Säure zur Uvitinsäure in derselben Beziehung steht wie die Hydrophtalsäure zur Phtalsäure, d. h. sie enthält 2 H mehr. Ueberhaupt scheint sie ein wichtiges Verbindungsglied zwischen der Brenztraubensäure und Uvitinsäure zu sein, denn man hat:

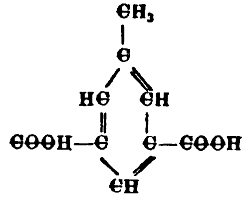
$$4(C_3H_4O_3) = C_{12}H_{16}O_{12} = \underset{\text{Neue Säure.}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + CO_2 + 2H_2O.$$

Da die Hydruvinsäure sich von der Brenztraubens. nur durch Mehrgehalt von H_2O unterscheidet, so wird an der empirischen Zersetzungsgleichung nur der Wassergehalt verändert.

Dann kommt aber der Hydruvinsäure die Formel $C_6H_{10}O_7$ und nicht $C_9H_{14}O_{10}$ zu. Die Formel der Brenztraubensäure, $CH_3—CO—COOH$, als richtig vorausgesetzt, hat man für die neue Säure und für die Uvitinsäure folgende Structurformeln:



Neue Säure.



Uvitinsäure.

(Ber. Chem. Ges. **6.** 893.)

Bourgoin kommt nochmals auf die *Producte der Einwirkung des Broms auf Bernsteinsäure* zurück. Auch er hat wie Franchimont (C.-Bl. 1873. 309) eine Säure erhalten, welche er für verschieden von der Isodibrombernsteinsäure hält. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **20.** 49.)

Alb. Theegarten, Zur Geschichte der *Chlorderivate des Acetons.* Nach den Angaben von Kriwaksin (C.-Bl. 1871. 566) u. Bischoff (C.-Bl. 1872. 786) soll bei der Einwirkung von Chlor auf Aceton nur Mono- u. kein Dichloraceton entstehen. Ferner theilten Glutz u. Fittig (C.-Bl. 1871. 567) u. Müller (C.-Bl. 1873. 115) die Umstände, unter denen das Dichloraceton erhalten wird, mit. In Folge der verschiedenen Mittheilungen über die Natur dieses Körpers nahm Vf. die Chlorirung nach Mulder's Angaben vor. Die von ihm erhaltenen Resultate der Einwirkung von Chlor auf Aceton stimmen mit denen von Fittig (C.-Bl. 1859. 545), Glutz und Fittig und Mulder überein. Das Einleiten von Chlor in Aceton geschah unter beständigem Abkühlen. Gegen Ende, als keine Absorption von Chlor zu bemerken war, hat er erst das Abkühlen unterlassen. Das rohe Product wurde mit Calciumcarbonat in Gegenwart von Wasser von Chlorwasserstoffsäure befreit, über Calciumchlorid getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Er erhielt auf diese Weise eine vollkommen farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, mit einem ätherischen, zuerst angenehmen, später stechenden Geruch. Die Portion, welche zwischen 118° und 120° siedete, gab bei der Analyse die Formel $CHCl_2COCH_3$. Das Dichloraceton giebt ebenfalls wie auch Aceton mit den sauren schwefligs. Alkalien krystallisirende Verbindungen. Sein spec. Gewicht bei 0° ist 1,326 Der corr. Siedepunkt nach Fittig ist 121,5°. Es ist in Wasser wenig, in Aether und Alkohol leicht löslich. Die ätzende Wirkung dieses Körpers konnte Vf. nicht bemerken. (Ber. Chem. Ges. **6.** 897.)

M. Nencki u. W. Leppert, *Acetylsulphoharnstoff* wird durch Cyanquecksilber leicht entschwefelt und in Acetylharnstoff verwandelt. Jedenfalls bildet sich als Zwischenglied Acetylcyanamid. (Ber. Chem. Ges. **6.** 905.)

Reihe der aromatischen Körper.

Br. Radziszewski, Einige Bemerkungen über die *Structur aromatischer Körper.* (Ber. Chem. Ges. **6.** 813.)

Br. Radziszewski, Ueber die *relative Stellung der Seitenketten in* Zincke's *Kohlenwasserstoffe.* (Ber. Chem. Ges. 6. 810.)

Plascuda und **Th. Zincke,** Zur Kenntniss des *Benzyltoluols.* Die Untersuchungen der Vff. haben ergeben, dass das aus Benzylchlorid u. Toluol mit Zink dargestellte Benzyltoluol in der That, wie schon früher vermuthet wurde, aus mindestens zwei Modificationen besteht (bei der Oxydation erhielt man nicht die gewöhnliche, sondern eine damit isomere Säure: die *β*-Benzoylbenzoësäure etc.). Welche von den beiden bei höherer Temperatur das Anthracen liefert (vergl. van Dorp, C.-Bl. 1873. 149), lässt sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden. (Ber. Chem. Ges. **6.** 906.)

Gladstone, *Optische Untersuchungen über Cymol aus verschiedenen Quellen.* (Chem. News **27.** 317; Ber. Chem. Ges. **6.** 829.)

C. R. A. Wright, Ueber *isomere Terpene* und deren Derivate. 2. Abhandlung: über *Cymol von verschiedener Abstammung.* (Journ. Chem. Soc. [2] **11.** 686; C.-Bl. 1873. 260.)

C. R. A. Wright, Ueber die *Isomeren der Terpengruppe.* (Journ. Chem. Soc. [2] **11.** 549; C.-Bl. 1873. 260.)

A. Oppenheim, Ueber das *Citronenöl.* Die zur richtigen Erkennung der Seitenketten in dem Terpen- und Citrencymol als nothwendig erkannten weiteren Versuche (vgl. C.-Bl. 1872. 615) hat Vf. ausgeführt u. ist dabei u. A. zu dem Resultate gelangt, welches inzwischen bereits Kekulé und Bruylants (C.-Bl. 1873. 518) erhalten haben, nämlich, dass bei Oxydation dieser Cymole Paratoluylsäure und Terephtalsäure entstehen. Daraus folgt, dass

beide Cymole kein Aethyl, sondern in der Parastellung Methyl und ein Propyl (wahrscheinlich Isopropyl) enthalten. Das amerikanische Terpentinöl und das Citronenöl wären demnach beide *Hydromethylisopropylbenzole* der Parareihe, deren Unterschiede füglich nur in der Stellung der doppelten Bindungen liegen können. Bei der grossen Verschiedenheit in botanischer Abstammung, physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche die beiden Oele indess zu einander zeigen, erscheint es dem Vf. wahrscheinlich, dass noch eine grössere Zahl anderer, einerseits dem Terpentinöle, andererseits dem Citronenöle verwandter Kohlenwasserstoffe ebenfalls isomere Hydrocymole seien, welche sich nur durch die Stellung der beiden Wasserstoffatome von einander unterscheiden. Er giebt ein Schema über die dadurch möglichen Isomerien. (Ber. Chem. Ges. **6** 915.)

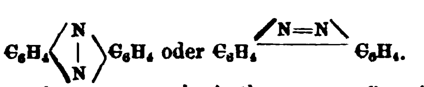
Armstrong und **Field**, Ueber einige *Abkömmlinge von Kohlentheerkresol*. Rohes, zwischen 190 und 205° siedendes Kresol wird mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure für einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und das entstandene Product nach Entfernen der überschüssigen Säure mit kohlens. Kali neutralisirt. Durch fractionirte Krystallisation können drei verschiedene Kalisalze von einander getrennt werden, welche allem Anscheine nach *Kresolsulphosalze* sind. Das am wenigsten lösliche, welches 2 Mol. Krystallwasser enthält, liefert ein schwer lösliches basisches Barytsalz und ist wahrscheinlich mit dem α-kresolsauren Kali von Engelhardt u. Latschinoff identisch. Von den zwei anderen, welche beide in Wasser sehr leicht löslich sind, enthält das eine 1 Mol. Krystallwasser, wogegen das andere wasserfrei ist; keines derselben giebt mit Chlorbarium oder Barytwasser Niederschläge. Aus den drei Salzen gelingt es leicht durch Behandlung mit Salpetersäure die entsprechenden *Mononitro-Kresolsulphate* zu erhalten, aus denen durch Einwirkung von Brom die Dibrom-Nitrokresole sich darstellen lassen. Erwärmt man das aus dem α-kresolsulphos. Kali dargestellte Nitrosalz mit Salpetersäure, so wird ein prachtvoll rothes, bei ungefähr 82° schmelzendes Kali-, Natron- und Silbersalze lieferndes *Dinitrokresol* erhalten. Vff. vermuthen, dass dieser Körper mit dem von Beilstein und Kreusler und später auch von Martius und Wichelhaus bereiteten Dinitrokresol identisch sei. Aus dem 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Kali-Kresolsulphat wird in gleicher Weise ein isomeres, bei 85,5° schmelzendes *Dinitrokresol* erhalten; es liefert charakteristische, dunkel orangegelbe Kali- und Silbersalze. Das dritte Nitro-Sulphosalz hat bisher kein Dinitrokresol ergeben, wohl aber bei Behandlung mit salpeters. Kali und Schwefelsäure ein schön krystallisirtes dinitrokresolsulphosaures Kali, welches seinerseits in Bromdinitrokresol übergeführt werden kann. Die Vff. haben das rohe Kresol auch mit verdünnter Salpetersäure behandelt und aus dem Producte durch Destillation im Wasserdampfstrome ein gelbes Oel erhalten, welches durch weitere Einwirkung der Salpetersäure (wobei eine äusserst heftige Reaction stattfindet) ein Dinitrokresol liefert. Es ist mit dem aus α-kresolsulphosauren Salze dargestellten identisch und scheint das genaue Analogon des β-Dinitrophenols zu sein. Aus der nach dem Destilliren im Dampfstrome zurückbleibenden schwarzen Masse hat sich bis jetzt nichts extrahiren lassen. (Chem. N. **27**. 318; Ber. Chem. N. **6**. 973.)

Jacquemin, Ueber das *Verhalten der Pyrogallussäure zu Jodsäure*. Jodsäure, frei oder gebunden, wirkt mit grosser Energie auf Pyrogallussäure ein, indem sie deren Lösung noch bis zu einem Gehalte von $^1/_{250}$ fast augenblicklich bräunt. Andere oxydirende Säuren (Uebermangansäure, Chromsäure, Salpetersäure oder Arsensäure) lassen dagegen die Lösung der Pyrogallussäure unverändert. Das Gleiche gilt von Bromsäure und Chlorsäure. Letztere bringt nur in ganz conc. Zustande eine ähnliche Wirkung hervor. Die Pyrogallussäure kann daher als Reagens für Jodsäure benutzt werden und daher in manchen Fällen nützliche Verwendung finden. (C. r. **77**. 209.)

V. v. Richter, Ueber die Einwirkung von *ameisens. Natron auf Benzoësäure*; und: Ueber die *isomeren Reihen der Benzolderivate*. Beim Schmelzen eines gut getrockneten Gemenges von 2 Thln. ameisens. Natron mit benzoës. Kali erhielt Vf. *Terephtalsäure* und *Isophtalsäure*, also dieselben Producte, welche aus Brombenzoësäure entstehen. Er glaubt daher, dass die weit gehenden Schlussfolgerungen, welche V. Meyer (C.-Bl. 1870. 162. 595; 1871. 83. 309) aus der letzteren Reaction über die Constitution der Benzolabkömmlinge gezogen hat, noch des genügenden Grundes entbehren. Bei der genannten Einwirkung auf Brombenzoësäure wird das Carboxyl nicht ohne Weiteres an die Stelle des Broms treten, vielmehr wird der bei der Zersetzung der Ameisensäure frei werdende Wasserstoff zuerst Benzoësäure regeneriren, aus welcher dann die Isophtal- und Terephtalsäure entstehen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 876.)

Ira Remsen, Ueber die *Parasulphobenzoësäure*. (Sill. Amer. Journ. [3] **5**. 179. 274. 354.)

Ad. Claus, Ueber *Azophenylen* und *Azobenzoësäuren*. Bei der Destillation von metaazobenzoësaurem Kalk entsteht dasselbe Azophenylen wie aus para- und orthoazobenzoësaurem Kalk. Die *Metasäure* wurde einerseits durch directe Nitrirung der Benzoësäure, andererseits aus Metanitrobenzoësäure dargestellt, welche aus Metanitrozimmts. gewonnen war. Vf. lässt durch **Ruckert** die Säure genauer untersuchen und mit ihren Isomeren vergleichen. Desgleichen hat **Lotz** die Darstellung von *Mono-* und *Dichlorazobenzoësäuren* in Angriff genommen. — Für das Azophenylen giebt Vf. zwei verschiedene Structurformeln:

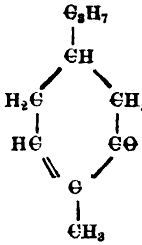
 Die zweite würde dem Anthracen entsprechen u. gewissermassen ein Anthracen repräsentiren, welches an Stelle zweier, im Kerne dreiwerthig gebundener CH-Gruppen zwei Stickstoffatome enthält. Es lässt sich noch nicht entscheiden, welche Formel die richtige ist. (Ber. Chem. Ges. **6.** 725.)

Mayer und **Wright**, Ueber einige *Oxydations- und Zersetzungsproducte von Morphinderivaten.* Erhitzt man salzs. Apomorphin mit Ueberschuss von Aetzkalilösung, so löst sich die Anfangs niedergehende Base wieder und die Lösung bräunt sich rasch durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft. Durch Schütteln mit Aether, nach vorangegangenem Ansäuern mit Salzsäure, wird ein eigenthümlicher Farbstoff ausgezogen, der dem Aether eine schöne purpurviolette Farbe ertheilt. Diese Färbung mag als gute qualitative Probe für Apomorphin angesehen werden. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Alkalien sondert sich eine grasgrüne wässrige Schicht ab, aus welcher Salzsäure indigoblaue Flocken niederschlägt, die unlöslich sind in Wasser u. Säuren, aber löslich in Alkalien (mit grüner Farbe), in Ammoniaksalze enthaltendem Wasser (lichtblau), in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform (mit verschiedenen Nuancen von Purpur und Violet). Sonderbar sind die Variationen in der Färbung, die gleiche Mengen des Körpers in gleichen Volumtheilen der verschiedenen Lösungsmittel hervorbringen. Die analytischen Zahlen des gereinigten blauen Niederschlages führen zur Formel $C_{43}H_{34}N_2O_7$. Der Körper bildet weder mit Säuren noch mit Basen Salze. Die neutrale ammoniakalische Lösung, erhalten durch Zusatz von wässrigem Ammoniak und einige Tage langes Stehenlassen der Flüssigkeit über Schwefelsäure, giebt keine Niederschläge mit Silbernitrat, Bleiacetat, Bariumnitrat etc., wohl aber einen dunkelbraunen mit Quecksilberchlorid; der Niederschlag enthält Chlor und viel Quecksilber, er ist wahrscheinlich eine Mischung von Calomel und Quecksilbersalz irgend eines Oxydationsproductes. Diapomorphin und Dioxymorphin geben, wenn ähnlich behandelt, gleichfalls diesen blauen Körper; aber keines der Monomorphinderivate, noch auch der Abkömmlinge der Tetrareihe ist fähig, ihn zu liefern. Die Monomorphinabkömmlinge (Hydrochlorate) zerfallen, wenn allmälig auf 150—160° erhitzt, und liefern, wenn mit Aetzkali versetzt und destillirt, kleine Mengen Methylamins und Pyridin. Die Tetraderivate geben bei solcher Behandlung Methylamin, aber kein Pyridin, und die Diderivate liefern ganz und gar keine flüchtigen Basen. Dies deutet wohl auf ein verschiedenes Verhältniss des Stickstoffes zu den anderen Elementen in den verschiedenen polymeren Reihen. (Chem. N. **27.** 317; Ber. Chem. Ges. **6.** 828.)

E. Baumann, Ueber die *Addition von Cyanamid.* Mit Urethan konnte Cyanamid in keiner Weise direct verbunden werden. Alle Versuche, die angestellt wurden, führten zu dem Resultate, dass sich mehr oder weniger rasch grössere Mengen von Dicyandiamid bildeten. Dagegen gelang es dem Vf., nach dem von Volhard (C.-Bl. 1869. 364) angegebenen Verfahren Alanin mit Cyanamid zu vereinigen und einen mit dem Kreatin isomeren Körper, $C_4H_9N_3O_2$, zu erhalten, welchen er *Alakreatin* nennt. Dasselbe lässt sich unverändert auf 160° erhitzen, fängt bei 180° an zu schmelzen und verliert zunächst 1 Mol. Wasser, beim weiteren Erhitzen zersetzt es sich unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. In Wasser ist es bedeutend löslicher als das Kreatin; es braucht nur 12 Thle. von 15° zur Lösung, während das Kreatin nach Liebig sich in 74 Thln. von 18° löst; in kaltem Alkohol ist es kaum, in heissem sehr schwer löslich. — Wie schon gesagt, verliert das Alakreatin beim Erhitzen auf 170—180° 1 Mol. Wasser; wird die zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Masse in Wasser gelöst, so bleibt beim Verdunsten eine neue, in langen Nadeln krystallisirende Verbindung. Diese wird auch erhalten, wenn das Alakreatin mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt wird; nach der Entfernung der Schwefelsäure durch kohlens. Baryt erhält man beim Eindampfen des Filtrates die neue Verbindung in langen, dem Harnstoffe ähnlichen Krystallen; dieselben sind in Wasser viel leichter löslich als das Alakreatin und lösen sich auch ziemlich leicht in Alkohol. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man die Verbindung in kleinen rhomboëdrischen Krystallen, die wasserfrei sind; lässt man diese einige Zeit an der Luft liegen, so nehmen sie Wasser auf und verwandeln sich in die nadelförmigen Krystalle, welche beim Abdampfen der wässrigen Lösung erhalten werden. Diese Verbindung, die Vf. als *Alakreatinin* bezeichnet, besitzt basische Eigenschaften, giebt mit Säuren krystallisirbare Verbindungen und mit verschiedenen Salzen krystallisirbare Doppelverbindungen. Mit Chlorzink giebt es eine schön krystallisirende Verbindung, die in Wasser weit löslicher ist, als das Kreatininchlorzink. Ebenso giebt es Doppelverbindungen mit Chlorcadmium, Chlorgold, Chlorplatin; fällt wie das Kreatinin salpeters. Quecksilberoxyd und salpeters. Silber. Einzelne dieser Doppelverbindungen wird Vf. später ausführlicher beschreiben. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wird von Alakreatin in derselben Weise reducirt, wie durch Kreatin; die dabei entstehenden Producte sind jedoch, wie sich vorhersehen liess, verschieden von denen des Kreatins; Vf. hat mit der kleinen Menge von Substanz, die ihm zu Gebote stand, den Versuch ausgeführt und beobachtet, dass keine Oxalsäure gebildet wurde, wohl aber eine organische Base von stark al-

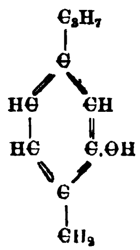
kalischen Eigenschaften. Die erhaltene Menge an letzterer reichte jedoch nicht aus zur Analyse. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 77.)

Aug. Kekulé, Ueber *einige Körper der Camphergruppe. Constitution des Camphers.* Vf. kündigt eine umfassendere Untersuchung über den Campher an, welche er unter Mitwirkung verschiedener Chemiker in Angriff genommen hat. Er theilt zunächst seine Ansichten über die Constitutionsformel des Camphers mit, welche er



schreibt. Diese Formel fasst den Campher zunächst als ein Keton auf, insofern sie in ihm die nach beiden Seiten mit Kohlenwasserstoff gebundene Gruppe CO annimmt; sie bringt ihn weiter mit den aromatischen Substanzen und speciell mit dem Cymol in Beziehung, indem sie sechs ringförmig gebundene Kohlenstoffatome annimmt, die jedoch in weniger dichter Bindung gedacht werden als in den wahren aromatischen Substanzen. In Betreff dieser Formel muss jedoch, um Missverständnissen vorzubeugen, besonders hervorgehoben werden, dass in ihr zwar die relative Stellung des Methyls und des Propyls (oder Isopropyls) als bestimmt angenommen wird, dass dagegen für den Sauerstoff und die doppelte Bindung die relative Stellung sowohl zu einander als auch in Bezug auf diese beiden Seitenketten vorläufig unentschieden bleibt. Hier sind Varianten zulässig, die sich nur mit Berücksichtigung sehr verschiedener Campherderivate discutiren lassen und zwischen welchen wahrscheinlich erst durch neue Versuche eine bestimmte Wahl getroffen werden kann. Hiernach giebt er Structurformeln für folgende Verbindungen: Borneol, Campholsäure, Camphersäure, Carvol und Carvakrol (Oxycymol). Ueber die zur Begründung der hier ausgesprochenen Ansichten angestellten Untersuchungen wird einzeln berichtet werden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 929.)

A. Fleischer und **Aug. Kekulé**, *Oxycymol aus Cymol.* Schon vor längerer Zeit (C.-Bl. 1842. 86) hat CLAUS Jod auf Campher einwirken lassen und dadurch neben Camphin, Colophen und Camphoretin das von ihm sogen. Camphokreosot erhalten, welches später von SCHWEIZER (C.-Bl. 1842. 461) bestätigt wurde. Die Vff. haben die Versuche wiederholt und einen Weg aufgefunden, auf welchem man das Product in zur Analyse ausreichender Menge erhält. Sie stellten dafür die Formel $C_{10}H_{14}O$ oder die Structurformel



fest, welche letztere aus der Campherformel (s. d. vorige Mittheil.) abgeleitet ist. Obgleich kaum daran gezweifelt werden konnte, dass die Substanz ein dem Cymol entsprechendes Phenol sei, so haben sie es doch für nöthig gehalten, dies vollständig festzustellen. Sie haben daher eine gewisse Menge in der bekannten Weise mit Fünffach-Schwefelphosphor behandelt und das Destillat durch Schütteln mit Natronlauge in einen Kohlenwasserstoff und ein geschwefeltes Phenol geschieden. Der Kohlenwasserstoff erwies sich als Cymol; er destillirte bei 174—175° und gab bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Säure von dem Ansehen und dem Schmelzpunkte der gewöhnlichen Toluylsäure, aus welcher durch weitere Oxydation mittels chroms. Kali und Schwefelsäure Terephtalsäure erhalten werden konnte. Der in Natron lösliche Theil des Productes wurde mittels Salzs. abgeschieden und durch Destillation gereinigt. Er konnte leicht als identisch mit dem aus Campher bei Einwirkung von Schwefelphosphor direct entstehenden und von FLESCH vor Kurzem (C.-Bl. 1873. 519) beschriebenen *Thiocymol* erkannt werden. Er kochte bei 234 bis 235° und gab mit Quecksilberoxyd, mit Quecksilberchlorid und mit Silbernitrat, wie sich die Vff. durch vergleichende Studien überzeugen konnten, genau dieselben charakteristischen Metallverbindungen. Dem von FLESCH in Betreff dieser Verbindung Angegebenen fügen die Vff. hinzu, dass das mit überschüssigem Silbernitrate entstehende Doppelsalz sich als weisser gelatinöser Niederschlag ausscheidet, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt. Die Bildung dieses Thiocymols zeigt, dass das aus Campher durch Jod entstehende Oxycymol die Hydroxylgruppe an demselben Orte enthält, welchen in dem aus Campher durch Schwefelphosphor dargestellten Thiocymol der Schwefelwasserstoffrest einnimmt. Andererseits schien es schon den äusseren Eigenschaften nach wahrscheinlich, dass das Oxycymol der Vff. mit dem von POTT (C.-Bl. 1869. 850) u. von H. MÜLLER (C.-Bl. 1869. 851) aus Cymolsulphosäure dargestellten Cymolphenol identisch sei, und die von RODERBURG vor Kurzem (C.-Bl. 1873. 557) mitgetheilten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Dass auch das aus Kümmelöl darstellbare Carvakrol nichts Anderes ist als dasselbe Oxycymol werden die Vff. in einer folgenden Mittheilung ausführlicher erörtern. Schliesslich erwähnen die Vff., dass sie als Nebenproduct der Einwirkung von Jod auf Campher u. a. auch ein *Additionsproduct des Camphers mit Jodwasserstoffsäure* beobachtet haben. Wird nämlich das Rohproduct der Einwirkung von Jod auf Campher, wie oben angegeben, der Destillation unterworfen, so destillirt eine reichliche Menge eines Kohlenwasserstoffes ab (Camphin von CLAUS), den die Vff. bis jetzt nicht näher untersucht haben, gleichzeitig ent-

weicht viel Jodwasserstoff. Ueber Nacht erstarrte dieses Destillat zu einem Krystallbreie Die Krystalle rauchen stark an der Luft und sind ausnehmend zerfliesslich. Die Analyse der durch Abpressen möglichst gereinigten Substanz zeigte, dass sie ein Additionsproduct von 1 Mol. Campher mit 1 Mol. Jodwasserstoff ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 934.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. P. Brown, Ueber den *Einfluss des Druckes auf die Gährung.* Vf. findet, dass unter vermindertem Drucke die alkoholische Gährung verzögert wird, dass in gleichen Zeiträumen weniger Zucker zersetzt wird als unter gewöhnlichem Drucke und dass das Verhältniss von Kohlensäure zu Alkohol ein viel grösseres ist. (Chem. N. **27**. 317; Ber. Chem. Ges. **6**. 829.)

H. Hager, Ueber die Beschaffenheit des gepulverten *Gummi arabicum* für den pharmaceutischen Gebrauch. Es ist etwas ganz Gewöhnliches, dass Apotheker beim Einkauf ein höchst fein gepulvertes Gummi arabicum für Receptur und auch wohl für Dispensation im Handverkauf fordern. Zur Darstellung eines höchst feinen Gummipulvers ist aber eine längere Austrocknung des Gummis nicht zu umgehen. Durch längeres oder stärkeres Austrocknen verliert das Gummi bis zu 10 p. c. seiner natürlichen Feuchtigkeit, es erfährt auch eine geringe Veränderung, erlangt nämlich die Eigenschaft, kalische Kupferlösung bei gelinder Wärme zu reduciren, u. büsst auf längere Zeit die Fähigkeit ein, sich angemessen schnell in Wasser zu lösen Der letztere Verlust ist Ursache, dass Oelemulsionen damit nicht gelingen. Diesen Umstand hat Vf. bereits in seinem Commentar zur Pharm. Borussica vom J. 1865. S. 761 erwähnt. Der Zweck dieser Mittheilung ist der Rath, das arabische Gummi nur als mittelfeines Pulver zu halten und behufs Pulverung in feuchter oder kalter Jahreszeit das Gummi in Stücken nicht länger als einen Tag an einem lauwarmen (30° C. warmen) Orte zu trocknen, so dass der Gewichtsverlust nur 2, höchstens 2,5 p. c. beträgt. (Pharm. C.-H. **14**. 242.)

J. Boussingault, Ueber das *Aufspringen der Haut der Früchte* durch andauernden Regen. *Endosmose der Blätter und der Wurzeln.* (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 360.)

J. Piccard, Ueber das *Chrysin* und dessen *Haloidderivate.* Vf. giebt über diesen früher (C.-Bl. 1865. 431) von ihm aus Pappelknospen dargestellten und als Chrysinsäure beschriebenen Körper jetzt genauere Mittheilungen über Vorkommen und Darstellung. In reinem Zustande stellt es hellgelbe, millimeterlange, aber dünne, glänzende Krystalltafeln dar, welche bei 275° C. zu einer braunen Flüssigkeit ohne Zersetzung schmelzen und wenig darüber in feinen Nadeln sublimiren. Von Alkohol erfordert es in der Siedehitze ca. 50 Thle., in der Kälte 180 Thl. zur Auflösung. In kochendem Eisessig und Anilin ist es ziemlich reichlich, in Aether weniger, in Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Chloroform, sowie in Benzin kaum, in Wasser gar nicht löslich. In wässrigen Alkalien hingegen löst es sich leicht mit intensiv gelber Farbe auf und kann, falls die Lösung nicht zu lange gekocht wurde, durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. Durch längeres Kochen mit fixen Alkalien, namentlich bei erhöhtem Drucke, oder durch Erhitzen auf 200—300° mit Natronkalk in einer offenen Verbrennungsröhre, wird das Chrysin unter Entfärbung und Entwicklung einer höchst angenehm, bittermandelartig riechenden, öligen Flüssigkeit zersetzt. Eine ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten ihr Ammoniak zum grössten Theil und hinterlässt unlösliches Chrysin. Aus einer ammoniakalischen Lösung wird es durch Barium- und Calciumchlorid in Form einer schön chromgelben, mikroskopisch-krystallinischen Verbindung gefällt, welche sich jedoch in feuchtem Zustande an der Luft schwärzt und keine so constante Zusammensetzung zu haben scheint, wie Vf. früher angenommen hatte. In alkoholischer Lösung wird das Chrysin durch Bleizucker oder Bleiessig theilweise gefällt, aber durch einen Ueberschuss des Reagens oder durch einige Tropfen Essigsäure sogleich wieder aufgelöst. Eisenchlorid erzeugt in der spirituösen Chrysinlösung eine schmutzig violette Färbung. Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es mit gelber Farbe auf, aus letzterer Lösung scheiden sich nach einigen Augenblicken körnige Krystalle von Nitrochrysin aus. Die früher gegebene Formel, $\Theta_{11}H_8\Theta_3$, corrigirt Vf. jetzt auf Grund seiner Analysen und des Verhaltens der Haloidderivate in $\Theta_{15}H_{10}\Theta_4$. Folgende Substitutionsproducte wurden daraus dargestellt: Dibromchrysin, Dijodchrysin, Chlorchrysin u. Nitrochrysin. Nach seinen Untersuchungen hält es Vf. für kaum zweifelhaft, dass das Chrysin ein Homologes im weiteren Sinne des Alizarins u. der Frangulinsäure ist (C.-Bl. 1873. 116). Mit letzterem hat es die Eigenschaft gemein, zwei sehr substituirbare Wasserstoffatome zu besitzen. Die Diacetylverbindung ist noch nicht dargestellt, wird sich aber wahrscheinlich in derselben Weise erhalten lassen, wie bei der Frangulinsäure. Ueber das Verhalten des Chrysins gegen Alkalien u. gegen Zinkstaub, sowie über die Beziehung desselben zu einem nahe verwandten und unbekannten Körper (welcher bei 135° schmilzt und in Benzin leicht löslich ist), hofft Vf. nächstens berichten zu können. (Ber. Chem. Ges. **6**. 884.)

J. Piccard, Ueber einige *Bestandtheile der Pappelknospen.* Ausser dem in der vorigen Mittheilung erwähnten Chrysin wurden aus den Pappelknospen noch folgende Körper gewonnen: 1. Das *ätherische Pappelöl*, welches den Knospen den balsamischen Geruch ver-

leiht, siedet bei 260—261°; spec. Gew. 0,9002 bei gewöhnlicher Temperatur; Zusammensetzung gemäss der Formel $n(C_5H_8)$, entsprechend einem höheren polymeren Terpentinöle. 2. Ein weisser, schillernder, krystallinischer Körper, welcher sich durch alle seine Eigenschaften als ein Gemenge von Populin und Salicin erwies. Dieses mit noch anderen Körpern verunreinigte Populin ist wahrscheinlich die Substanz, welche HALLWACHS im trocknen Zustande analysirte (C.-Bl. 1857. 401). 3. Ein dem Chrysin sehr ähnlicher Körper, der sich aber von diesem durch einen niedrigeren Schmelzpunkt (130°) unterscheidet, daher *Tektochrysin* (von τηκτός schmelzbar) genannt. Dieses ist in Alkohol viel weniger löslich als Chrysin, krystallisirt aus einer solchen Lösung in sehr langen Nadeln und nicht in Tafeln wie das Chrysin, und löst sich mit grosser Leichtigkeit in Benzin auf, was seine Trennung von Chrysin gestattet. Die Krystalle gehören dem klinorrhombischen Systeme an und wurden von **Riggenbach** gemessen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{12}O_4$. Ein Bromderivat, $C_{16}H_{10}Br_2O_4$, wurde dargestellt. Hiernach wäre das Tektochrysin das nächst höhere Homologe des Chrysins. (Ber. Chem. Ges. **6**. 890.)

Maly u. **Donath**, Beiträge zur *Chemie der Knochen*. Der erste Theil dieser Arbeit sucht Materialien zu gewinnen zur Eruirung der Momente, auf welche eine Ablagerung od. eine Resorption der Knochensalze, also ein Löslich- oder Unlöslichwerden der starren Knochensubstanz bezogen werden könnte. Es hat sich dabei jedoch gezeigt, dass die studirten knochenlösenden Einwirkungen keine solchen Erhöhungen im Stoffwechsel der Knochen zu Stande brachten, dass sie in den Secreten einen wieder erkennbaren Ausdruck fanden. Der zweite Theil der Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, ob die Substanz der Knochen als eine Verbindung des Calciumphosphates mit der leimgebenden Grundmasse in chemischem Sinne aufzufassen sei, oder ob hier nur eine höchst innige, mikroskopisch nicht auflösbare, mechanische Mengung der beiden Knochenbestandtheile vorliegt. Es werden zunächst jene Verhältnisse besprochen, welche man für eine chemische Bindung im Knochen anzuführen pflegt, oder welche hier herangezogen werden könnten, so 1. die Unverwesbarkeit der Knochensubstanz, 2. die Uebereinstimmung in den analytischen Resultaten möglichst von anhängenden fremden Geweben gereinigter Substantia compacta, 3. die Nichtbeeinflussung der Knochenzusammensetzung bei auf Phosphorsäure- oder Kalkhunger gesetzten Thieren, endlich 4. der angebliche mit dem fertigen Knochen übereinstimmende Phosphatgehalt im Punctum ossificationis, und es wird gezeigt, dass sich hieraus keineswegs bindende Gründe für eine chemische Verbindung finden lassen. Abschnitt 5 endlich handelt von den synthetischen Versuchen, um zu einer der normalen ähnlich zusammengesetzten Knochensubstanz zu gelangen. Im ersten Theil werden Versuche beschrieben, bei welchen der aschefreie, morphotisch unveränderte Knochenknorpel (Ossein) unter für die Einleitung einer Verbindung günstigen Bedingungen mit Calciumphosphat (letzteres im gelösten Zustande oder in statu nasc.) zusammengebracht wurde. Es war dabei keine Verwandtschaft beider zu constatiren. Weiterhin wurden die von FRERICHS angebahnten Versuche ausführlich aufgenommen, bei welchen eine chemische Bindung des Knochenleims mit Calciumphosphat daraus geschlossen wurde, dass basisch phosphors. Kalk, welcher in einer Leimlösung entsteht, eine gewisse Menge Leim bei der Fällung mitreisst, und dass die so entstandenen Niederschläge Leim und Calciumphosphat in einem ähnlichen Mischungsverhältnisse wie Knochen enthalten. Es wurde jedoch in vielen Versuchen gefunden, dass dieses Verhältniss steigt mit der Menge des dargebotenen Leims u. mit der Concentration der Leimlösung, und dass diese Eigenschaft durchaus nicht dem Glutin, dem Isomeren des Osseins allein zukommt, sondern dass der Leim der permanenten Knorpel (das Chondrin) und das Eiweiss sich ähnlich verhalten. Ja selbst colloidale Körper von ganz anderer Constitution, wie Gummi und Salepschleim, theilen mit dem Glutin die Eigenthümlichkeit, vom phosphorsauren Calcium aus der Lösung mitgerissen zu werden und Gemenge zu bilden, die trocken hart werden und denen sich durch Wasser die organische Substanz kaum mehr entziehen lässt. Andrerseits ist hierbei das Calciumphosphat durch andere gelatinöse mineralische Niederschläge (Thonerde, Hydrat, Kieselsäure, Eisenoxydhydrat etc.) ersetzbar, so dass man es hier mit einer ganz allgemeinen Eigenschaft gelatinöser Niederschläge colloiden Körpern gegenüber zu thun hat, und demnach auch die von FRERICHS und MILNE EDWARDS für die chemische Einheit der Knochenmasse herbeigezogenen Gründe fallen. Endlich liess sich ein sehr einfacher und positiver Grund für die Annahme einer mechanischen Mengung im Knochen noch daraus finden, dass man in sorgfältigster Weise die Löslichkeit des dreibasischen Calciumphosphates in gasfreiem Wasser mit der von gereinigtem Knochenpulver verglich. Ist der Knochen eine chemische Verbindung, dann muss die Löslichkeit des darin enthaltenen phosphors. Calciums eine andere sein. Versuche zeigten, dass 100,000 Thle. Wasser aus Knochenpulver ebenso viel Kalkphosphat aufnehmen, wie von reinem gelatinösen, frisch gefällten oder geglühten phosphorsauren Salze. (Wien. Anz. 1873. 104.)

F. Baumstark, Ueber einen neuen *Bestandtheil des Harns*. Die hier in Rede stehende Verbindung wurde zuerst im Harne eines mit Benzoësäure gefütterten Hundes, dann im icterischen und zuletzt im normalen Menschenharn aufgefunden. Der im Wasserbade zum

Syrup verdunstete Harn ward noch warm mit grossen Quantitäten absoluten Alkohls gemischt, von der filtrirten alkoholischen Lösung der Weingeist abdestillirt, aus dem Rückstande nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Aether die Hippursäure ausgeschüttelt; die davon befreite Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Ammoniak mit basisch essigs. Blei vollständig ausgefällt. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und zum Syrup verdunstet, aus dem sich nach einigem Stehen neben Harnstoff noch andere Krystalle abschieden, welche bei Behandlung mit Weingeist ungelöst blieben. Aus heissem Wasser krystallisiren sie in weissen, der Hippursäure gleichenden Säulen, die erst über 250° schmelzen, auf dem Platinblech erhitzt dicke weisse Dämpfe unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches entwickeln, beim Erhitzen im Röhrchen ein brennbares, nach Aethylamin riechendes und Lakmus bläuendes Gas liefern. Sie sind ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Є_3H_8N_2Θ$. Mit Säuren bildet diese Verbindung leicht lösliche Salze, mit Basen geht sie keine Verbindung ein; die Lösung wird mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure bildet sich Milchsäure, deren leicht lösliches Zinksalz 12,1 p. c. Krystallwasser enthält, also die jetzt so genannte Fleischmilchsäure ist. Beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich zuerst die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak, dann auch der übrige Stickstoff, wahrscheinlich das Aethylamin, unter Abscheidung von kohlens. Barium. Vf. leitet aus diesen Reactionen vorläufig die Formel $NH_2—ЄΘ—Є_2H_4—NH_2$ ab und giebt für die Zersetzung mit Alkalien folgende Gleichungen:

$$NaHΘ + NH_2—ЄΘ—Є_2H_4—NH_2 = NH_3 + NaЄΘ_2—Є_2H_4—NH_2$$
$$NaHΘ + NaЄΘ_2—Є_2H_4—NH_2 = ЄNa_2Θ_3 + Є_2H_5—NH_2.$$

(Ber. Chem. Ges. **6**. 883.)

Latour, Anwendung des *salpeters. Zinks als Aetzmittel*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **17**. 385.)

Ebray, Ueber den Einfluss des Bodens, der Cultur etc. auf die *Zusammensetzung des Weines*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **20**. 50.)

Rud. Wagner, Ueber das *Vorkommen des Quercitrins im Sumach* (C.-Bl. 1873. p. 536). Vor einer Reihe von Jahren ist von dem Vf. (vergl. dessen Handbuch der chem. Technologie, 7. Auflage 1868. p. 578) in verschiedenen Sorten von Sumach neben einer mit dem Tannin nicht identischen Gerbsäure die Gegenwart eines gelben Farbstoffes nachgewiesen worden, welcher mit dem Quercitrin identisch zu sein scheint. Weitere Mittheilungen über die Natur der Gerbsäure und diesen gelben Farbstoffen stellt der Vf. in Aussicht. (Original-Mittheilung.)

7. Analytische Chemie.

F. Mohr, Ueber *schwedisches Filtrirpapier*. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 148.)

F. Mohr, *Correction des Platintiegelgewichtes*. (Ztschr. anal. **12**. Chem. 150.)

H. Sprengel, Apparat zur *Bestimmung des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 577; C.-Bl. 1873. 179.)

G. E Davis, Ueber *colorimetrische Analyse*. (Chem. N. **27**. 299.)

A. Sauer giebt einen Nachtrag zu seinem Aufsatze „über eine *Schwefelbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit*." (Ztschr. anal. Chem. **12**. 178.)

R. Messel, *Bestimmung des Chlors bei Gegenwart von schwefliger Säure*. Vf. fand bei maassanalytischen Bestimmungen des Chlor- resp. Salzsäuregehaltes in den Schornsteingasen von Sodafabriken, dass das Chlor bei Gegenwart von schwefliger Säure nach der Mohr'schen Methode nicht bestimmt werden kann (d. h. in neutraler Lösung, wobei das chroms. Kali als Indicator dient). Sind nur noch kleine Mengen schwefliger Säure in Lösung, so tritt allerdings eine rothe Färbung vom chroms. Silberoxyd auf, die aber nach und nach wieder verschwindet. Die Endreaction erfolgt erst, nachdem sämmtliche schweflige Säure als schwefligs. Silberoxyd ausgefällt ist. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 183.)

R. Boettger, Ueber ein *ausserordentlich empfindliches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd*. Setzt man zu reinem Wasser einige Tropfen jodcadmiumhaltige Stärkelösung und unmittelbar darauf einen oder zwei Tropfen einer Eisenoxydulsalzlösung oder ein Krystallfragment dieses Salzes, so färbt sich bekanntlich das Wasser, falls es selbst nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd enthält, mehr oder weniger dunkelblau, ein Prüfungsverfahren, welches, von Schönbein herrührend, an Empfindlichkeit kaum etwas zu wünschen übrig lässt. Das von dem Vf. entdeckte neue Reagens zeichnet sich indess gleichfalls im hohen Grade durch Schärfe und Empfindlichkeit aus und wird daher in vielen Fällen mit Vortheil als controlirendes Mittel benutzt werden können. Dasselbe besteht in einer Auflösung von salpeters. Silberoxydammoniak, in welcher jedoch keine Spur freien Ammoniaks enthalten sein darf. Setzt man davon zu einem wasserstoffsuperoxydhaltigen Wasser einige Tropfen und erhitzt es zum Sieden, so entsteht augenblicklich eine starke Trübung in der Flüssig-

keit, in Folge einer Silberreduction (einer Ausscheidung fein zertheilten grauen Silberstaubes). (Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1871—1872. 23.)

Fr. C. Phillips, Zur *Chrombestimmung im Chromeisenstein.* (Ztschr. anal. Chem. **12.** 189.)

Crafts, Ueber die *Bestimmung des Eisens durch unterschwefligs. Natron.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **20.** 50.)

F. Mohr, Ueber die *Analyse des Bleiglanzes.* (Ztschr. anal. Chem. **12.** 142.)

J. B. Hannay, *Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.* (Journ. Chem. Soc. [2] **11.** 565; C.-Bl. 1873. 374.)

Ferd. Tiemann, Zur Beurtheilung der *Methode der Wasseranalyse.* (Ber. Chem. Ges. **6.** 918.)

E. Simon, *Apparat zu quantitativen Fettbestimmungen.* (Zeitschr. anal. Chem. **12.** 179.)

Boymond, *Bestimmung des Harnstoffes.* (Ann. Chim. Phys. [4] **29.** 351; C.-Bl. 1873. 280.)

H. Struve, Erfahrungen auf dem Gebiete der *gerichtlichen Chemie.* Untersuchungen über einige Alkaloide: *Nicotin* u. *Colchicin*; *Morphin* und *Piperin*; Anwendung der *Phosphor-Molybdänsäure zum Nachweis einiger Alkaloide.* (Ztschr. anal. Chem. **12.** 164.)

van Bastelaer, *Trennung des Phosphors von fetten Substanzen* bei toxikologischen Untersuchungen. Vf. wendet hierzu Ammoniak an, welches zwar den Phosphor ebenfalls angreift, aber bei nicht allzu langer Berührung doch nur in so geringem Maasse, dass seine Einwirkung vernachlässigt werden kann. Man verfährt folgendermaassen. Die zu untersuchende Substanz wird mit Aether erschöpft und die ätherische Lösung, vor Staub geschützt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei man, um den Phosphor gegen die Einwirkung der Luft zu schützen, etwas Wasser zusetzt. Zuletzt wendet man gelinde Wärme (50—60°) an. Der Rückstand besteht aus Phosphor und Fett; man bringt ihn in einen kleinen Ballon, fügt etwas conc. Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt lebhaft um. Dies wiederholt man einige Male und entfernt zuletzt das dem Phosphor anhängende Ammoniak durch etwas mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, worauf man mit destillirtem Wasser wäscht. (Journ. Pharm. Chim. [4] **17.** 381.)

J. Seegen und **J. Nowak**, Ueber *Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Albuminate.* Nowak hat über diesen Gegenstand schon früher (C.-Bl. 1872. 169, 171) gezeigt, dass die Will-Varrentrapp'sche Methode unrichtige Resultate giebt. Die Vff. haben neue Untersuchungen ausgeführt u. sind zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die Analyse der sämmtlichen Albuminate giebt, je nachdem sie nach der einen oder nach der anderen Methode ausgeführt wird, einen verschiedenen Stickstoffgehalt, und zwar erhält man stets weniger Stickstoff, wenn derselbe durch Verbrennung mit Natronkalk in Form von Ammoniak gewonnen wird, als man erhält, wenn der Stickstoff in Gasform durch Kupferoxydverbrennung entwickelt wird. Die Differenz in dem Ergebnisse der beiden Bestimmungsmethoden ist nicht für alle Eiweisskörper dieselbe, sie ist am grössten beim Albumin, und beträgt 3,4—3,5 p. c., also mehr als 20 p. c. des Gesammtstickstoffgehaltes, sie ist am geringsten beim Fibrin, nämlich nur 0,7—1,1 p. c. Bei den meisten Eiweisskörpern beträgt sie ungefähr 1,5 p. c., etwa 10 p. c. des gesammten Stickstoffgehaltes. Bei den von den Vffn. untersuchten Fleischproben lieferte die Natronkalkverbrennung nur 1,7—2,6 p. c. weniger Stickstoff, als die Kupferoxydbestimmung, was ungefähr 12—18 p. c. des Stickstoffgehaltes des trocknen Fleisches gleich kommt. Die früher gewonnene Erfahrung, dass man nicht im Stande sei, den Gesammtstickstoff des Fleisches in Form von Ammoniak zu entwickeln, ist also keine vereinzelte Thatsache. Das Fleisch verhält sich darin, wie es seiner Zusammensetzung entspricht, den Eiweisskörpern analog. Es steht in Bezug auf die Grösse des Ausfalles im Stickstoffgehalte bei Natronkalkverbrennung dem Albumin am nächsten, ohne dasselbe ganz zu erreichen. Immer ist der Ausfall bedeutender, als er für Fibrin oder Muskelsyntonin ist. Die Vff. haben es unterlassen, eine Theorie über die Ursache der Differenz in dem Ergebnisse der beiden Untersuchungsmethoden zu bilden. Es liegt nahe, daraus Schlüsse auf die Constitution der Eiweisskörper ziehen zu wollen, da es doch sehr denkbar ist, dass die verschiedene Lagerung der Stickstoffatome es bedinge, dass bei den einzelnen Eiweisskörpern eine grössere od. geringere Menge des Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak zur Ausscheidung gelange, während eine gewisse Stickstoffmenge bei allen Albuminaten durch die einfache Natronkalkverbrennung nicht in Ammoniak übergeführt werden kann. O. Nasse (C.-Bl. 1873. 114. 137) hat dieser Seite der Frage eine eingehende Untersuchung gewidmet und es versucht, aus der Einwirkung von Barythydrat auf die Eiweisskörper, speciell aus dem Verhältniss zwischen der bei dieser Einwirkung sich rasch entwickelnden Stickstoffmenge und der späteren nur in langen Zeiträumen sich entwickelnden Stickstoffmenge Anschauungen über das Lagerungsverhältniss der Stickoffatomcomplexe zu abstrahiren. Die Vff. wollen es unterlassen zu erörtern, ob die gewonnenen Thatsachen schon eine solide Unterlage für weitgehende Schlüsse bieten. In jedem Falle ist die dadurch gewonnene Anregung zu weiteren Untersuchungen von Bedeutung und hoffent-

lich auch fruchtbringend. Die Vff. bedauern, dass O. Nasse die Verbrennung mit Natronkalk für genügend erachtet hat, um die wirklichen Stickstoffwerthe der Eiweisskörper zu ermitteln. Indess sind die von Nasse erhaltenen Stickstoffzahlen von Werth, da sie für diejenigen Eiweisskörper, die auch die Vff. untersucht haben, mit den von ihnen gefundenen nahezu übereinstimmen u. immer kleiner sind, als die durch Kupferoxydverbrennung erhaltenen Werthe. Wenn berücksichtigt wird, dass Nasse die von ihm untersuchten Eiweisskörper mit grosser Sorgfalt und möglichst rein darstellte, sind die kleinen von ihm gefundenen Stickstoffzahlen eine eclatante Bestätigung der Erfahrung der Vff., dass ein beträchtlicher Theil des Stickstoffgehaltes der Eiweisskörper durch einfache Natronkalkverbrennung nicht zur Entwicklung gelangt. 2. Die Natronkalkverbrennung liefert stets eine grössere Stickstoffmenge, wenn der zu analysirenden Substanz reichlich Zucker zugesetzt wird. Schon Fresenius macht auf den Vortheil der Zuckerbeimengung für das Gelingen der Analyse aufmerksam. Ritthausen und Kreusler haben ziffermässig nachgewiesen, dass durch Zuckerbeimengung das Resultat der Analyse geändert wird. Die Versuche der Vff. lehren, dass eine mässige Zuckerbeimengung auf das Ergebniss der Analyse keinen wesentlichen Einfluss ausübt. Man muss vom Zucker mindestens die 10fache Menge des Substanzgewichtes nehmen, um eine dem wahren Stickstoffgehalte annähernde Stickstoffmenge in Form von Ammoniack zu erhalten. Aber selbst bei einer noch grösseren (der 12—16fachen) Zuckerbeimengung wird der volle durch Kupferoxydverbrennung erhaltene Stickstoffwerth nicht gewonnen. Die Natronkalkverbrennung mit Zucker kann also auch nicht dazu dienen, den wirklichen Stickstoffgehalt der Albuminate zu ermitteln. Die Zuckerbeimengung in grosser Menge hat aber noch d. Unangenehme, dass dadurch die Verbrennung eine sehr mühselige wird; sie dauert 4—5 Stunden und es bedarf der höchsten Temperatur, um etwa 3 Grm. Zucker vollständig zu verbrennen. 3. Wenn es sich um die wahre Ermittelung des Stickstoffgehaltes der Albuminate handelt, muss man den Stickstoff als Gas gewinnen. Alle auf anderem Wege ermittelten Werthe dürfen nicht als der wirkliche Stickstoffgehalt der Eiweisskörper angesehen und als solcher in Rechnung gebracht werden. (Journ. pr. Chem. [N.O.] **7**. 200.)

Schützenberger, *Bestimmung des freien Sauerstoffes* durch Titriren mit hydroschwefligsaurem Natron. Durch das Verfahren, wie es von dem Vf. früher beschrieben wurde, erhält man nur die Hälfte des Sauerstoffes u. muss das Resultat verdoppeln; dies scheint von der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd herzurühren. Durch Umkehren des Processes gelangt man sogleich zu dem Endresultate. Man färbt eine gewisse Menge erhitzten Wasser mit Indigo und entfärbt sie durch Hydrosulphit. Hierdurch erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche sich durch die geringste Spur von Sauerstoff blau färbt. Man setzt hiernach die zu untersuchende Flüssigkeit zu und entfärbt von Neuem durch Hydrosulphit. (Bull. Soc. Chim. Par. **20**. 98.)

W. Gibbs, Ueber die *Bestimmung des Magnesiums als Pyrophosphat.* (Chem. N. **28**. 51.)

8. Technische Chemie.

Lemoine, *Fabrication der Magnesia.* In der Fabrik von Washington bei Newcastle wird der grösste Theil der im Handel vorkommenden Magnesia nach einem von Pattinson angegebenen Verfahren dargestellt. Das Princip desselben besteht darin, den Dolomit mit gasförmiger Kohlensäure und einem Drucke von 5—6 Atmosphären zu behandeln. Das Magnesiacarbonat löst sich zuerst und lässt sich auf diese Weise leicht vom Kalkcarbonate trennen. Man verfährt dabei folgendermaassen: Der Dolomit wird getrocknet, möglichst fein gepulvert und mit kaltem Wasser in einem horizontalen Cylinder eingeschlossen, in welchem er durch eine mechanische Vorrichtung umgerührt werden kann. Eine Compressionspumpe treibt das Kohlensäuregas, welches durch Salzsäure und Marmor entwickelt wird, unter einem Drucke von 5—6 Atmosphären hinein. Die Lösung der zweifach kohlensauren Magnesia, welche auf diese Weise entsteht, wird in einen senkrecht stehenden Cylinder gebracht, in welchen man Wasserdampf leitet. Hierdurch entsteht neutrales Salz, welches man absetzen lässt und nach dem Trocknen in parallelepipedische Stücke schneidet, die in den Handel gebracht werden. (Bull. Soc. d'Enc. **20**. 363.)

E. Luck, Zur *Bestimmung der Korndichtigkeit des Schiesspulvers.* (Ztschr. anal. Chem. **12**. 183.)

C. Bischof, Verfahren einer *Prüfung der feuerfesten Thone* in ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Berührungsmittel in hohen Hitzegraden. 2. Mitth.: Berührung der Thone mit Eisenschlacke. (Pol. J. **208**. 445.)

Lamy berichtet über ein Werk Jordan: *Revue der Eisenindustrie im Jahre 1867.* (Bull. Soc. d'Enc. **20**. 390.)

Em. Heurteau, *Reisebericht aus Galizien:* Umgegend von Cracovie, Wielicka, Bochnia, Szwoszowice; Boryslaw, Stebnik, Kalucz. (Bull. Soc. d'Enc. **20**. 128. 457.)

Siemens, Ueber die *Darstellung von Eisen u. Stahl.* Ausführliche Abhandlg. durch Abbildgn. erläutert. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 661.)

Lemoine, Ueber die *Verwerthung der Rückstände vom Rösten der Pyrite* bei der Schwefelsäurefabrication. Gibbs verwendet in seiner Fabrik am Tyne spanische Pyrite, welche Kupfer enthalten, von dessen Verwerthung man in England im Allgemeinen absieht. Der Genannte mengt die Rückstände vom Rösten, welche noch 4 p. c. Schwefel enthalten, mit ungerösteten Pyriten, um einen Gehalt von 5 p. c. Schwefel zu erzielen. Dann fügt er 7 p. c. Kochsalz hinzu und röstet 12 Stunden lang bei angehender Rothglühhitze. Der Schwefel setzt unter Mitwirkung der Luft das Kochsalz in schwefelsaures Natron um. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so erhält man in der Lösung ein Gemenge von letzterem Salz und Kupferchlorür. Der unlösliche Rückstand besteht fast nur aus Eisenoxyd und wird an die Eisenwerke verkauft, welche daraus die Soole für ihre Puddelöfen bereiten. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und dadurch das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt. Letzteres wird geschmolzen, geröstet und reducirt. Was das in der durch Extraction der gerösteten Pyrite erhaltenen Lauge enthaltene schwefels. Natron betrifft, so dampft man es zur Trockne ein, mischt es mit Kohle und glüht es, wodurch es in Schwefelnatrium umgewandelt wird. Letzteres wird bei Ueberschuss der Luft in heissem Wasser gelöst und durch die Lösung ein Kohlensäurestrom geleitet. So erhitzt man kohlensaures Natron und der dabei entwickelte Schwefelwasserstoff dient zur Fällung des Kupfers, wie oben gezeigt. (Bull. Soc. d'Enc. **20.** 361.)

P. Schützenberger u. **E. de Lalande,** Ueber ein *neues Verfahren der Färberei und Druckerei mit Indigo.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **20.** 7.)

R. Boettger, Ueber das *Safranin.* Dieses neue, gegenwärtig bereits mehrfach zum Rosarothfärben der Seide etc. angewandte Pigment (vergl. C.-Bl. 1871. 237; 1872. 200), welches, wie es allen Anschein hat, binnen Kurzem das in der Seidenfärberei bisher benutzte Carthamin (Safflorroth), wegen seiner grösseren Wohlfeilheit u. Echtheit ganz verdrängen dürfte, kommt im Handel theils in Pulvergestalt, theils in breiiger Form vor. In chemisch reinem Zustande, in welchem man es leicht durch Behandlung des Handelsproductes mittels absoluten Alkohols erhält, bildet es ein mit grünlichem Flächenschimmer metallisch glänzendes Pulver von ausserordentlich tingirender Eigenschaft. Es gehört zu der Classe der sogen. substantiven Pigmente, d. h. solcher, welche Garne und Gewebe direct färben, ohne Mitanwendung einer Beize. Eine in ihrer Art einzig schöne Farbenwandlung lässt sich mit diesem Pigmente auf folgende Weise hervorrufen: Man überschütte einige wenige Partikel des chemisch reinen Farbstoffes in einer Porcellanschale mit 1 oder 2 Tropfen conc. Schwefelsäure unter Umrühren mit einem Glasstäbchen; augenblicklich sieht man die prachtvollste blaue Farbe hervortreten; setzt man 1 oder 2 Tropfen Wasser hinzu, so entsteht ein brillantes Smaragdgrün; bei fortgesetztem abwechselnden tropfenweisen Zusetzen von Schwefelsäure und Wasser entstehen fast sämmtliche Spectralfarben in seltener Pracht. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankfurt a. M. 1871—1872. 25.)

O. Kuhn, *Verfälschungen der Seifen.* (Must.-Z. **22.** 161.)

Pelouze und **P. Audouin,** Neues Verfahren zur *Condensation flüssiger Substanzen,* welche in Gasen suspendirt sind Es ist hinreichend bekannt, dass bei der Gasfabrication der mit dem Gase aus den Retorten entweichende Theer, dessen Menge bis 12 Kilogrm. für 100 Kilogrm. Kohle betragen kann, nur zum Theil (4—4,5 Kilogrm.) in den Vorlagen condensirt wird, obgleich deren Temperatur weit unter 100° ist, während der Siedepunkt der mit fortgerissenen Theerproducte 300° überschreitet. Dies wird nicht mit Unrecht dem Umstande zugeschrieben, dass die Theertheilchen nicht in Dampfform, sondern in Gestalt feiner Tröpfchen mit fortgerissen werden und in dem Gase vertheilt bleiben. Daher kommt es auch, dass es sehr schwer ist, durch blosse Abkühlung das Gas hinreichend davon zu befreien. Das Mittel, welches die Vff. zur Erreichung dieses Zweckes vorschlagen, besteht darin, dass man das Gas durch enge Oeffnungen ausströmen lässt, denen gegenüber breite Flächen placirt sind, über welche sich das ausgeströmte Gas wieder ausbreiten muss. Die feinen flüssigen Partikeln kommen dadurch sowohl unter einander, als auch mit festen Körpern weit mehr in Berührung, sammeln sich zu grösseren Tropfen und werden zurückgehalten. (C. r. **77.** 264.)

C. Hilt, Die Beziehungen zwischen der *Zusammensetzung und den technischen Eigenschaften der Kohlen.* (Pol. J. **208.** 424.)

Burkart, Uebersicht der *Steinkohlenproduction Frankreichs* in den Jahren 1814—1872. In der folgenden Tabelle ist die Steinkohlenproduction Frankreichs seit dem Jahre 1814 von 5 zu 5 Jahren, sowie deren Zunahme und Abnahme zusammengestellt:

im Jahre	Steinkohlenproduction. Menge in metr. Cent.	Zu- oder Abnahme gegen d. vorher bezeichnete Jahr. Menge in metr. Cent.	Verhältniss der Productionsmengen bei Annahme der Production im J. 1814 = 1.
1814	6523100	—	1,000
1815	7319865	+ 796765	1,122
1820	8927749	1607884	1,368
1825	12181829	3254080	1,867
1830	15312427	3130598	2,374
1835	20453044	5140617	3,135
1840	30776450	10323406	4,718
1845	40468595	9692145	6,230
1850	48800000	12331405	7,480
1855	74530480	25730480	11,425
1860	80 91680	5861200	12,324
1865	113000000	32608320	17,323
1870	66482500	—46517500	10,191

(Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 225.)

Technische Notizen.

Ueber die Darstellung der Anilinfarben und des künstlichen Alizarins. Für die Darstellung der Anilinfarben ist die Gewinnung von Benzol und Anilinöl Vorbedingung, indem letztere Substanz als Rohmaterial für diese Farben dient. Obschon die Begründung der Anilinfarben-Industrie (1856) und ihre ersten wichtigsten Erfindungen auf englischem (Perkin 1856, Hofmann 1858 und 1863, Medlock 1860, Nicholson 1862, Lightfoot 1863) und französischem (Verguin 1859, Béchamp 1860, Girard und de Laire 1860) Boden stattfanden, betheiligte sich doch Deutschland gleich Anfangs durch billige und gute Fabrikate an derselben, um schliesslich allen Mitbewerbern den Rang abzulaufen. Seine meist sehr bedeutenden Fabriken liegen hauptsächlich in Südwest- und Westdeutschland (Offenbach, Bieberich, Höchst, Mannheim, Barmen, Elberfeld, Crefeld), kleinere über das ganze Reich zerstreut, und betheiligen sich an der europäischen Gesammtfabrication, deren Werth von $2^1/_2$ Mill. Thlr. in 1862 auf $7^1/_2$ in 1867 und mindestens zehn Mill. in 1872 bei gleichzeitiger 40facher Productionsvermehrung stieg, jetzt mit ungefähr der Hälfte der Production, indem sie nach allen europäischen Staaten, dann nach Amerika und dem Oriente und selbst nach den einzig concurrirenden Ländern England, Frankreich und der Schweiz in bedeutender Menge exportiren. Dagegen ist, wesentlich in Folge der Patentbeschränkungen, die französische Production bis auf ungefähr 10 Ctr. Farbstoff täglich herabgegangen. Unter den Veränderungen der letzten 5 Jahre sind für Deutschland namentlich bemerkenswerth: 1. die Steigerung der einheimischen Anilinöl-Production von ca. 10000 Ctr. in 1867 auf jetzt ungefähr 25000 Ctr, zu welchen zur Deckung des deutschen Farbenfabricationsbedarfes noch 10000 Ctr. vom Auslande bezogen werden müssen; 2. die Ausdehnung der deutschen Fabriken, deren jetzt viele eine Tagesproduction von 10 Ctr. Fuchsin und darüber (neben anderen Farbstoffen) liefern; 3. die gegenwärtig in Deutschland stattfindende Einführung der bisher nur in Frankreich betriebenen Fabrication von Methylanilinviolet, welches das durch die hohen Jodpreise unmöglich gewordene Jodviolet (zugleich die Basis des Lichtgrün) zu ersetzen bestimmt ist. Diese Aenderung, in deren Folge Deutschland schon jetzt mehr als 10 Ctr. Methylanilin täglich erzeugt, ist um so beachtenswerther, als mit ihrer Einbürgerung die Menge der durch die Anilinfarben bisher erzeugten giftigen Rückstände (aus jährlich 30000 Ctr. in Deutschland verbrauchter Arsensäure) bedeutend vermindert würde, da Arsens. alsdann nur noch zur Darstellung des unmittelbar zu verwendenden Fuchsins nöthig wäre. Bezüglich Unschädlichmachens oder Vermeidung solcher Rückstände sei erwähnt, dass seit 2 Jahren in der von Elberfelder und oberrheinischen Fabrikanten errichteten Fabrik zu Haan die arsenhaltigen Mutterlaugen für neue Verwendung in der Fabrication zu Gute gemacht werden, sowie ferner, dass die in den Laboratorien fast aller deutschen Anilinfabriken fortgesetzten Versuche zur Darstellung von Fuchsin nach Coupier's Verfahren unter Vermeidung der Arsensäure neuerdings grössere Aussicht auf Erfolg gewähren.

Die von zwei deutschen Chemikern, Graebe und Liebermann, im Jahre 1868 entdeckte Thatsache, dass der als Alizarin bekannte Farbstoff des Krapp sich vom Anthracen, einem der auch im Steinkohlentheere vorkommenden Kohlenwasserstoffe, ableite, führte dieselben Ende 1868 auf den umgekehrten Weg der künstlichen Erzeugung von Alizarin aus Anthracen. Seit 1870 ist die auf

ihre Methoden begründete Industrie des künstlichen Alizarins von den meisten Anilinfabriken Deutschlands aufgenommen und in stetem Wachsthume begriffen. Deutschland zählt gegenwärtig 10 bis 12 meist sehr bedeutende Alizarinfabriken, England und Frankreich, der schützenden Patente wegen, nur je eine. Für 1873 beläuft sich die Gesammtproduction schon auf 22000 Ctr. 10procent. Alizarinpaste im Werthe von 4 Mill. Thlr., wovon ca. 15000 Ctr. auf Deutschland, ca. 6000 auf England kommen. Der deutsche Export geht über ganz Europa und nach Amerika. Das das Rohmaterial bildende Anthracen ist bei 0,5 p. c. Gehalt des Theers an demselben in den von den Gasanstalten insgesammt producirten 5 Mill. Ctr. Theer zur Deckung des ganzen gegenwärtigen Alizarinverbrauches (entsprechend 1 Mill. Ctr. Krapp im Werthe von 13 Mill. Thlrn.) und selbst für eine wahrscheinliche Consumsteigerung in genügender Menge vorhanden. 1872 kamen schon 15000 Ctr. 40 proc. Anthracen im Werthe von über 1 Mill. Thlr. hauptsächlich aus England, weniger aus Holland (600 Ctr. 70 proc. im Werthe von 100000 Thlrn.), Deutschland und Frankreich in den Handel. Künstliches Alizarin ersetzt sämmtliche Krapppräparate. Während Deutschland bisher die feineren Sorten der letzteren aus Frankreich bezog, wird es wahrscheinlich binnen 2 Jahren der Lieferant der ganzen Welt an Alizarin, wie heute an Anilinfarben, sein; auch lässt, trotz augenblicklich noch stattfindender Concurrenz des künstlichen und natürlichen Farbstoffes, der Krappbau bereits nach, und werden Krappproducenten zu Fabrikanten künstlichen Alizarins. Beim Sinken der Preise des Alizarins dürfte dessen Verwendung noch weit über die heutige hinausgehen und der Import von Farbhölzern aus dem Oriente bedeutend nachlassen. (Aus der Einleitung zu Gruppe III des deutschen Kataloges f. d. Wien. Ausstell. durch Pol. C.-Bl. **208.** 856.)

Die Fabrication aus Mineralölen u. Paraffin aus Braunkohlen ist eine fast ausschliesslich der preuss. Prov. Sachsen angehörige Industrie. Die ersten Versuche, diese Stoffe daraus darzustellen, fallen in die Jahre 1855 u. 1856. Es zeigte sich alsbald, dass nur verhältnissmässig wenige Braunkohle zur Fabrication von Mineralöl u. Paraffin geeignet ist, und diese fand sich fast ausschliesslich in dem Regierungsbezirke Merseburg, in der Nähe der Orte Halle, Weissenfels und Zeitz. Die Production betrug im J. 1861 15000 Ctr. Paraffin u. ca. 64000 Ctr. Mineralöle. Im J. 1871 wurden dagegen 100000 Ctr. Paraffin, 300000 Ctr. Mineralöle (Brennöle) u. ca. 90000 Ctr. Nebenproducte, meist Paraffinöle zur Schmiere- u. Gasfabrication, mit einem Handelswerthe von ca. 4 Mill. Thlrn. gewonnen. Wenn diese Zahlen für die ungemein schnelle u grossartige Entwickelung des Industriezweiges sprechen, so wird es andererseits ein Zeugniss für die colossalen Fortschritte desselben ablegen, wenn angeführt wird, dass die im J. 1871 dargestellten Fabrikate im J. 1861 einen Handelswerth von mindestens ca. 6½ Mill. Thlrn. (gegen 4 Mill. Thlr. im J. 1871) gehabt haben würden, und dabei arbeiteten die betr. Fabriken im J. 1871 mit grösserem Gewinne als im J. 1861. — Nachdem die technischen Schwierigkeiten, welche sich anfänglich der Industrie entgegenstellten, überwunden waren, hatte dieselbe hauptsächlich unter dem Drucke der Concurrenz des amerikanischen Petroleums zu leiden, welches zuerst mit Beginn der 1860er Jahre nach Deutschland kam. Die heimischen Mineralöle, im Allgemeinen geringer von Qualität als die amerikanischen, sanken enorm im Werthe und wurden für den grösseren Markt fast bedeutungslos.

Je mehr man einsah, dass die Zukunft der Braunkohlen-Industrie in dem Paraffin liege, desto mehr beeilten sich in den letzten Jahren alle tüchtigen Kräfte, Fortschritte in der Paraffin-Fabrication zu erzielen. Höhere Ausbeute u. billigere Darstellung waren das Resultat dieser Bemühungen, neue Gesichtspunkte für die Fabrication wurden aufgefunden, und es können mit ziemlicher Gewissheit weitere bedeutende Fortschritte in Aussicht genommen werden. Je weniger aber die Rentabilität der Mineralöl- u. Paraffinfabriken in Zukunft von der Mineralölfabrication abhängig ist, je wichtiger die Rolle werden wird, welche das Paraffin spielt, desto mehr ist auf eine weitere Ausdehnung der Braunkohlen-Industrie zu rechnen, da das Vorkommen von genügend paraffinhaltiger Kohle bei Weitem häufiger ist, als das von solcher, die zugleich brauchbares Mineralöl liefert. Die Brennöle werden fast ausschliesslich in der Nähe des Gewinnungsortes, im Königr. Sachsen u. in Oesterreich, consumirt, und namentlich sendet die Hübner'sche Fabrik nach letzterem Staate grosse Quantitäten von deutschem Petroleum, welches erfolgreich mit dem amerikanischen concurrirt. Die Paraffinöle werden in heller und dunkler Farbe zur Schmierefabrication in ganz Deutschland u. in Oesterreich verbraucht, in neuerer Zeit aber vielfach und mit Vortheil zur Gasfabrication verwendet. Sie liefern pro Ctr. 30 Cubikmtr. eines Gases, welches drei bis vier Mal heller leuchtet als das Steinkohlengas. Die Einrichtungen zur Vergasung des Paraffinöles sind bei Weitem weniger kostspielig, als die zur Vergasung der Steinkohle. Das gewonnene Paraffin (Schmelzp. 30—60°C.) wird nur zum Theil in Deutschland verbraucht. Etwa die Hälfte des dargestellten Quantums wird nach England, Italien, Oesterreich, Frankreich, Dänemark etc. ausgeführt. Die härteren Sorten werden in der Hauptsache zur Kerzenfabrication, die geringeren vornehmlich als Zusatz zu Wachs u. Stearin verbraucht. Auch in anderen Industrien findet es Verwendung, so in der Zündholz-Fabrication zum Tränken der Hölzer, in der Zuckerfabrication an Stelle der Butter in den Saturationspfannen, in der Spielwaaren-Fabrication bei Herstellung der Puppenköpfe, resp. des wachsartigen Ueberzuges derselben etc. (Aus der Einleit. zu Gruppe III d. deutsch. Kataloges für d. Wien. Ausst. durch Pol. C.-Bl. **27.** 919.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 3 Ngr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 38. **Chemisches Central-Blatt.** 17. September 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $7\frac{1}{3}$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Wüllner, Ueber die *Spectra der Gase* in Geissler'schen Röhren. (Pogg. Ann. **149**. 103.)

Th. Edelmann, Apparat zur *Objectiv-Darstellung der Metallspectren.* (Pogg. Ann. **149**. 119.)

Seculić, Eine merkwürdige *Interferenzerscheinung.* (Pogg. Ann. **149**. 126.)

H. Morton, Ueber *Fluorescenz und Absorptionsspectren der Uransalze.* (Chem. N. **28**. 47.)

Watt's neue Studien über das *Spectrum der Bessemerflamme;* mitgetheilt von **Dürre.** (B.- u. Hüttenm. Z. **32**. 235.)

Neyreneuf, Ueber die *elektrische Condensation.* (C. r. **77**. 351.)

E. Edlund, Ueber die *chemische Wirkung des galvanischen Stromes* und über die Vertheilung der freien Elektricität auf der Oberfläche der Stromleiter. (Pogg. Ann. **149**. 87.)

E. Edlund, Ueber die von v. BEZOLD gegebene Erklärung von den *elektrischen Disjunctionsströmen.* (Pogg. Ann. **149**. 99.)

J. Sirks, Ueber die *Krone des Nordlichtes.* (Pogg. Ann. **149**. 112.)

J. Löwe, Verbesserung am *Kipp'schen Schwefelstoffapparate.* Um bei längerem Nichtgebrauch dieses Apparates die Bildung von Krystallen in dem Rohre, welches aus der mittleren Kugel in die untere führt, zu verhüten, bestreicht derselbe dieses Rohr innen u. aussen mit einer dünnen Schicht Talg. (Pol. J. **209**. 25.)

3. Anorganische Chemie.

Jos. P. Cooke beschreibt einen Apparat zur bequemeren Benutzung des *Schwefelwasserstoffes* in Laboratorien. Derselbe ist so eingerichtet, dass man in einigen starkwandigen Flaschen Wasser mit Schwefelwasserstoffgas unter einem Drucke von etwa 2 Atmosphären sättigen kann. Diese Flaschen, hinreichend geräumig, sind mittels durchbohrter Kautschukstöpsel u. Glasröhren gleich so eingerichtet, dass nach der Sättigung das Wasser durch Oeffnen eines Quetschhahnes in Folge des inneren Druckes in beliebiger Quantität herausgepresst werden kann, ähnlich wie beim sogenannten Syphon für Sodawasser. (Chem. N. **28**. 64.)

G. J. Warner, Vorläufige Mittheilung über die *Reduction der Schwefelsäure durch Wasserstoff.* Um bei der Destillation der Schwefelsäure das Aufstossen zu vermeiden, hat Vf. in der Regel einen Gasstrom während des Siedens hindurch geleitet. Dazu wurde trockne Luft, Kohlens. oder Wasserstoff angewendet. In letzterem Falle trat immer eine beträchtliche Menge schweflige Säure auf. Die Einwirkung scheint bei 160° C. zu beginnen und nimmt mit der Temperatur zu. (Chem. N. **28**. 13.)

T. L. Phipson, Ueber Gegenwart von *Cyan in Brom.* (Chem. N. **28**. 51.)

R. Warrington, Zersetzung von *Tricalciumphosphat durch Wasser.* (Chem. N. **27.** 318; Ber. Chem. Ges. **6.** 826.)

S. R. Paijkull, Ueber einige *Verbindungen des Zirkoniums.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **20.** 65.)

O. Widmann, Ueber einige *ammoniakalische Silbersalze.* Diese Salze wurden durch Auflösen von Silbersalzen in überschüssigem Ammoniak und Krystallisation dieser Lösungen über einem Gemenge von Aetzkalk und Ammoniaksalz oder auch durch Sättigung der reinen Salze mit Ammoniakgas erhalten: *Wolframsaures Argentdiamin* $(Ag.2H_3N)_2\Theta_2.W\Theta_2$, *molybdäns. Argentdiamin* $(Ag.2H_3N)_2.\Theta_2Mo\Theta_2$, *arsens. Argentdiamin* $\left.\begin{matrix}2(Ag.2H_3N)\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta_3.As\Theta$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S] **20.** 64.)

R. Christison, Ueber die *Einwirkung von Wasser auf Blei.* (Chem. N. **28.** 15.)

R. Schneider, Ueber *neue Schwefelsalze.* (Journ. pr. Chem. [N. S.] **7.** 214; C.-Bl. 1873. 387.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

Guhl hat das *Nitrobutan* dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **6.** 965.)

V. Meyer u. **C. Wurster** haben *salpetrigsaures Silber auf Aethylenjodür*, *Chlorjodäthylen* (Sdp. 137—138°) und *Jodessigäther* einwirken lassen, ohne den gewünschten Erfolg zu erzielen. Auch die Einwirkung von Chlorkohlensäure, Methyl und Aethyläther auf Natrium-Nitromethan, die von Kaliumacetat, Natron, Ammoniak und molecularem Silber auf Bromnitroäthan gab nicht den gewünschten Erfolg. Die Vff. liessen ferner *Jodäthyl auf Rhodansilber* einwirken. Sie erhielten gewöhnliches *Rhodanäthyl* (nicht Senföl), dessen Siedepunkt bei 141—142° lag. Da die Lehrbücher für Rhodanäthyl den Siedepunkt 146° angeben, so stellten sie Rhodanäthyl nach dem gewöhnlichen Verfahren dar und fanden dessen Siedepunkt in demselben Apparate am nämlichen Tage ebenfalls genau bei 141—142°; Wasser kochte in demselben Apparate am gleichen Tage wie gewöhnlich in Zürich bei 99°. (Ber. Chem. Ges. **6.** 964.)

L. Henry, Ueber das *Dipropargyl*, Θ_6H_6 oder $\Theta_3H_3—\Theta_3H_3$. Dieser schon früher von dem Vf. erwähnte Kohlenwasserstoff ist jetzt genauer untersucht worden. Er wird durch zweimal wiederholte Einwirkung von kaustischen Alkalien auf das Diallyltetrabromid, $\Theta_3H_5Br_2—\Theta_3H_5Br_2$, erhalten. Wenn man letzteres mit festem kaustischen Kali oder Natron destillirt, so bildet sich zunächst *Diallyldibromid*, $(\Theta_3H_4Br)_2$; farblose klare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und bitterem und stechendem Geschmacke, Dichte 1,656, Sdp. 205—210°, Dampfdichte bei 185° 8,15 (ber. 8,29), unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, verbindet sich mit Brom energisch (wobei unzweifelhaft $\Theta_6H_8Br_6$ entsteht). Wird er nochmals mit kaustischem Kali behandelt, so entsteht *Dipropargyl*, $\Theta_3H_3—\Theta_3H_3$. Farblose Flüssigkeit von vollkommener Klarheit und Beweglichkeit, mit ziemlich hohem Brechungsindex. Es zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Propargyläther, $\Theta_3H_3(\Theta_2H_5\Theta)$; sein Geruch ist der gleiche, nur intensiver und durchdringender. Auch sein Siedepunkt ist nahezu der nämliche. Es siedet bei gewöhnlichem Drucke gegen 85° (uncorr.); Dampfdichte 2,66, spec. Gew. im flüssigen Zustande 0,81 bei 18°; schwimmt auf dem Wasser, ist darin unlöslich, löst sich dagegen leicht in Aether etc. An der Luft brennt der Körper mit leuchtender u. russender Flamme, wie das Benzol. Wenn die Substanz dergestalt physikalische Aehnlichkeit mit dem Benzol (das Benzol siedet bei 82°, seine Dichte bei 15° ist 0,85) hat, so steht sie demselben in chemischer Beziehung doch sehr fern. Der Körper vereinigt, und zwar in hohem Grade, die allgemeinen Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen im Allgemeinen mit denen der Methylen- und Allylenverbindungen. Wie die ungesättigten Verbindungen ist er fähig, mit verschiedenen einfachen und zusammengesetzten Molekülen Additionsproducte zu bilden. Er verbindet sich mit ausserordentlicher Heftigkeit und selbst unter Explosion mit dem Brom, wobei ein Tetrabromür, $\Theta_6H_6Br_4$, entsteht. Mit Chlorkupferammoniak giebt er einen amorphen, zeisiggelben Niederschlag, $(\Theta_3H_2\Theta u + H_2O)_2$, und in einer wässrigen Lösung von Silbernitrat erzeugt er einen amorphen weissen Niederschlag, $(\Theta_3H_2Ag + H_2\Theta)_2$. Mit Brom verbindet er sich direct zu einem Tetrabromür $(\Theta_3H_3Br_2)_2$. Dieses stellt eine zähe Flüssigkeit von schwachem Geruche und bitterem Geschmacke dar, die, Anfangs farblos, sich wie viele Bromverbindungen am Lichte bräunt. Ihre Dichtigkeit bei 19° ist 2,4640. Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Während der grossen Kälte des letzten Winters erstarrte die Flüssigkeit nicht. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter reichlicher Entbindung von BrH und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Im Dunkeln verbindet sich die Substanz mit Brom und geht dabei unzweifelhaft in ein Octobromid, $\Theta_6H_6Br_8$, über.

Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so lässt sich dieselbe zwar noch nicht definitiv feststellen, doch scheint es sicher, dass die Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoff-

atome in dem Propargyl dieselben geblieben sind, wie in dem Diallyl, woraus sich ergiebt, dass das erstere 8atomig sein muss. Der Gruppe C_3H_3 im Allylenreste giebt Vf. die Structurformel — CH_2—C—CH, wonach dann dem Diallyl die Structurformel HC—C—CH_2—H_2C —C—HC zukommt. Man könnte es also auch als Diallylenyl bezeichnen. Das Propargyl muss also hier doppelt die Eigenschaften des Allylens an sich tragen, was auch durch Versuche bestätigt wird. (Ber. Chem. Ges. **6**. 955.)

H. Kolbe, Bemerkungen zu BERTHELOT's Arbeit über die *Aethylschwefelsäure* (C.-Bl. 1873. 307. Journ. pr. Chem. [N. F.] **7**. 266.)

Ad. Lieben und **Kottal**, Ueber die aus roher Gährungsbuttersäure abgeschiedene *Capronsäure* und deren Salze. Diese Untersuchungen führen zu dem Resultate, dass die neben Buttersäure durch Gährung entstehende Capronsäure mit der von LIEBEN und ROSSI früher dargestellten normalen Capronsäure identisch ist. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Säure u. deren Aether, sowie auf das Calcium-, Barium-, Strontium-, Cadmium- und Zinksalz derselben Säure. (Wien. Anz. 1873. 133.)

F. Salomon, Ueber *geschwefelte Chlorkohlensäureäther*. Wenn man Mercaptan mit Phosgen sättigt und einen Tag lang ruhig stehen lässt, so tritt bald Salzsäureentwicklung auf, und bei der Destillation erhält man dann bedeutende Mengen einer bei 136° siedenden, farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung des *Carbonylsulphoäthylchlorids*, $CO{SC_2H_5 \atop Cl}$. Die Einwirkung ist demnach folgende:

$$CO{Cl \atop Cl} + C_2H_5HS = CO{SC_2H_5 \atop Cl} + HCl.$$

Dieses Chlorid setzt sich mit Kaliumalkoholat derart um, dass Cl gegen OC_2H_5 ausgetauscht wird, wodurch sonach *Carbonylsulphoxydiäthyl* nach

$$CO{SC_2H_5 \atop Cl} + C_2H_5OK = CO{SC_2H_5 \atop OC_2H_5} + KCl$$

entsteht. Mit Mercaptan entsteht die entsprechende Disulphoverbindung: *Carbonyldisulphodiäthyl* und mit Ammoniak erhält man das *Carbonylsulphoäthylamin*, $CO{SC_2H_5 \atop NH_2}$. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **7**. 252.)

W. Weith, *Entschweflung des Sulphoharnstoffes*. (Vgl. C.-Bl. 1873. 421.) Auch *Sulphocarbnaphtalid* giebt beim Erhitzen mit Kupferpulver u. A. ein Nitril und zwar, wie zu erwarten, das *α-Cyannaphtalin*. Das erhaltene Nitril wurde durch Salzsäure von mit gebildetem Naphtylamin befreit und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die daraus durch Verseifen gewonnene α-Naphtolsäure hatte den richtigen Schmelzpunkt 161°. Die Analyse ihres Calciumsalzes führte zu der Formel: $(C_{11}H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 967.)

W. Weith, Darstellung von *aromatischen Schwefelharnstoffen*. Diese gelingt durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat auf aromatische Amine. So wurden Sulphobarbanilid, Sulphocarbtoluide und Dicarboxysulphocarbanilid dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 967.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

V. Merz und **Grucarevic**, Ueber die Einwirkung von *aromatischen Säurechlorüren auf aromatische Kohlenwasserstoffe*. (Forts.). *α-Naphtylphenylketon* entsteht auch direct aus Naphtalin und Benzoylchlorür, wenn dieses etwas Benzoësäure und Chlorphosphor enthält; daneben tritt etwas β-Naphtylphenylketon auf. Werden Naphtalin und α-Naphtoylchlorür mit etwas Zink erhitzt, so bildet sich dasselbe Keton, welches aus Naphtalin und α-Naphtolsäure erhalten werden kann; derselbe Körper lässt sich auch aus Quecksilberdinaphtyl u. β-Naphtylchlorür darstellen; er ist daher nicht als $α_2$-Dinaphtylketon, sondern als αβ-Dinaphtylketon zu bezeichnen. — β-Naphtoylchlorür u. Naphtalin lieferten nach dem üblichen Verfahren ein feinnadliges Keton, welches sich durch Umkrystallisiren aus einer Chloroform-Aether-Mischung, wenn die zuerst anschiessenden Partien besonders gesammelt wurden, in einen mehr blätterigen Theil trennen liess. Die Schmelzpunkte lagen bei ca. 125 und 164°. Auch das aus β-Naphtolsäure und Naphtalin erhaltene Product war in 2 solche Theile zu scheiden. Die Trennung gelingt übrigens durch abgestufte Krystallisation, während das einfache Umkrystallisiren, wie früher mitgetheilt wurde, die Natur der Substanz, namentlich ihren Schmelzpunkt nicht ändert. (Ber. Chem. Ges. **6**. 966.)

V. Meyer u. **C. Wurster**, Ueber das *Diphenylmethan*. Die Vff. liessen nach BAEYER's Methode auf ein Gemenge von Benzylalkohol und Benzol Schwefelsäure, verdünnt durch Eisessig, einwirken. Die Reaction verlief äusserst glatt und lieferte eine treffliche Ausbeute an Diphenylmethan,

$$C_6H_5.CH_2OH + C_6H_6 = H_2O + CH_2{\Large\langle}{C_6H_5 \atop C_6H_5},$$

welches alle charakteristischen Eigenschaften des Benzylbenzols, den Geruch nach Orangen u. s. w. besass. Gleichzeitig mit dieser Verbindung entstehen noch höher (über 300°) siedende feste Kohlenwasserstoffe, die offenbar mit den von ZINCKE und BAEYER bei analogen Synthesen erhaltenen identisch sind. Man sieht also, dass die drei Reactionen: Einwirkung von Chlorbenzol,'Methylyl und Benzylalkohol auf das Benzol in gleicher Weise verlaufen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 963.)

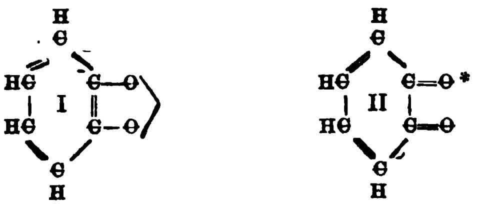
C. Liebermann u. Aug. Dittler, Ueber die isomeren *α- u. β-Derivate des Naphtalins* (Ber. Chem. Ges. **6**. 945.)

Fr. Landolph, Ueber *Derivate des Cymols.* (Forts. von C.-Bl. 1872. 339.) Zur Darstellung von α-Mononitrocymol wurde Camphercymol mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bei 40—50° behandelt. Man erhielt auf diese Weise ein Mononitroproduct, welches zur Entfernung anhängender Nitrosäure mit kohlens. Natron und Wasser gewaschen und dann mit Wasserdämpfen überdestillirt wird. Das *α-Mononitrocymol*, $\Theta_{10}H_{13}(N\Theta_2)$, bildet ein hellgelbes Liquidum von schwachem Cymolgeruche; es ist nicht unzersetzt flüchtig und hat bei 18° 1,0385 spec. Gew. Neben diesem Nitrocymol entsteht noch in kleiner Menge ein zweites, welches bei der Destillation mit Wasser in den harzigen Rückständen bleibt und daraus durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 124,5° schmelzen und ist einer Stickstoffbestimmung zufolge ebenfalls Mononitrocymol (β). Das flüssige Mononitrocymol giebt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure eine von der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure verschiedene Säure. Die erhaltene Säure, $\Theta_8H_7(N\Theta_2)\Theta_2$, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas mehr in heissem. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in kleinen Nadeln oder Blättchen. Sie sublimirt ohne zu schmelzen. Das Bariumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der conc. wässrigen Lösung in feinen sternförmig gruppirten Nadeln. — Vf. hat dann noch weiter einige Versuche mit dem Cymol, welches in dem *Ptychotisöl* enthalten ist u. in reichlicher Menge durch fractionirte Destillation daraus gewonnen werden kann, angestellt. Dasselbe besitzt, über Natrium destillirt, den Siedepunkt 174—176°; bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure giebt es hauptsächlich gewöhnliche Toluylsäure, bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Terephtalsäure, bei der letzteren Oxydation wurde ausserdem die Bildung von Essigsäure constatirt. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. verwandelt das Ptychotis-Cymol in ein flüssiges *Dinitrocymol*, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden kann. Es besitzt bei 18,5° 1,206, bei 21° 1,204 spec. Gew. Neben diesem Dinitrocymol bildet sich noch in geringer Menge ein bei 178—180° schmelzender Körper (vielleicht ein Trinitroderivat) und eine *Nitrotoluylsäure*, welche von der oben beschriebenen verschieden ist Sie schmilzt bei 183,5—184,5°, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich, woraus sie in langen büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt; aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, werden kleine Nadeln erhalten. Höchst wahrscheinlich ist diese Säure mit einer von AHRENS (C.-Bl. 1869. 932) erhaltenen, für welche der Schmelzpunkt 190° gegeben wird, identisch (vergl. die folg. Mitth.). (Ber. Chem. Ges. **6**. 936.)

F. Fittica, Ueber die *Identität der Cymole aus Campher, Ptychotis-Oel* und *Thymol* und über ein *zweites Thiocymol.* Die Identität der drei Cymole (das letztere, von CARSTANJEN zuerst dargestellt, hat Vf. in reichlicher Menge durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Thymol erhalten) beweist Vf. durch Untersuchung der Oxydationsproducte und der Nitroderivate. — Das „zweite Thiocymol" erhielt Vf. neben Thymocymol beim Erwärmen von Fünffach-Phosphorthymol. Er hält es für isomer mit der von FLESCH (C.-Bl. 1873. 519) dargestellten Verbindung. Bestätigt sich dies, so ergiebt sich in Erwägung der Identität der drei Cymole und der Identität des Oxycymols von KEKULÉ und FLEISCHER folgendes interessante Resumé: Das Camphercymol, das Cymol aus dem Oel der Samen von Ptychotis, sowie das Thymocymol sind unter sich identisch; es sind Benzole mit den Seitenketten Methyl und demselben Propyl in der Parastellung. Es giebt 2 denselben zugehörige Phenole. Das eine ist das von POTT, sowie von KEKULÉ und FLEISCHER und von RODERBURG erhaltene flüssige Cymophenol, das andere das im Thymianöl und dem Ptychotisöl natürlich vorkommende krystallinische Thymol. Den beiden Oxyderivaten entsprechen zwei isomere Schwefelverbindungen, von welchen das eine das Flesch'sche Thyocymol, das andere der von dem Vf. erhaltene Körper ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 940.)

C. Graebe, Ueber *Phenanthren* u. dessen Abkömmlinge. Geschichte der Entdeckung; Constitution; Darstellung; Eigenschaften; Phenanthrenpikrinsäure; Phenanthrenchinon; Phenanthrenhydrochinon; phenanthrenchinonschwefligsaures Natrium u. Kalium; Phenanthrensulphosäure; Reduction des Phenanthrens; Nitroderivate des Phenanthrens; Synthese des Phenanthrens. Am Schlusse der Abhandlung geht Vf. auf die von FITTIG (C.-Bl. 1873. 322) ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der Chinone, nach welcher diese als Doppelacetone angesehen werden, ein. ZINCKE hat schon vorher in Bezug auf das Anthrachinon die Formel, $\Theta_6H_4\left\langle{\Theta\Theta \atop \Theta\Theta}\right\rangle\Theta_6H_4$, (Ber. Chem. Ges. **6**. 137), welche dieser Anschauung entspricht, als wahrscheinlich hingestellt. Das Phenanthrenchinon wäre hiernach nicht

Phenanthren, in dem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe (Θ_2) ersetzt sind, sondern das Doppelaceton der Diphensäure. Vorläufig sind die Gründe, welche dafür sprechen, dass die Chinone zu den Acetonen gehören, für den Vf. nicht entscheidend genug u. er bleibt deshalb speciell für das Phenanthrenchinon bei der Formel stehen, die er früher (C.-Bl. 1873. 215) aufgestellt hat. Er fügt hier nur kurz einige der Gründe an, die ihn hierzu veranlassen. Es lässt sich nicht leugnen, dass das von Kekulé und Franchimont beobachtete Auftreten des Anthrachinons beim Erhitzen von benzoës. Kalk, sowie die Bildung der Rufigallussäure und des Anthrachrysons einfacher durch die von Zincke und von Fittig ausgesprochene Ansicht zu erklären sind. Auch das Verhalten des Anthrachinons und Phenanthrenchinons beim Schmelzen mit Aetzkali u. beim Erhitzen mit Natronkalk kann zu Gunsten dieser Ansicht angeführt werden, indem jenes sich dann etwas einfacher erklärt, wie nach des Vfs. Hypothese. Doch ist dieser der Ansicht, dass dieses Verhalten auch mit seiner Anschauung ungezwungen in Uebereinstimmung steht und nicht gegen dieselbe spricht. Fasst man alle über Chinone bekannten Thatsachen zusammen, so scheint die Hypothese, die Vf. über Chinon aufgestellt hat und der die Formel I entspricht, besser mit denselben in Uebereinstimmung zu stehen, wie diejenige, die es als ein Doppelaceton auffasst. Für das Chinon wäre in letzterem Falle Formel II zu wählen, die Vf. auch schon in seiner Abhandlung über die Chinongruppe (Ann. Chem. Pharm. **146**. 5) mit in den Kreis der Betrachtung gezogen hatte.



Letztere ist ihm erstens deshalb, wie schon früher entwickelt, weniger wahrscheinlich, weil dann das Chinon zu den sog. Additionsproducten gehört. Mit unseren Kenntnissen über diese Verbindungen steht es aber nicht im Einklange, dass ein zu denselben gehörender Körper beständiger ist, wie diejenigen Benzolderivate, aus denen er entsteht oder in die er sich verwandelt. Die Chinone sind aber ausnahmslos beständiger als die Hydrochinone. Auch ein Vergleich des Verhaltens der Chinone mit dem der Acetone fällt nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse ebenso wie damals nicht zu Gunsten der Ansicht aus, dass die ersteren Doppelacetone sind. Die Acetone nehmen bei der Reduction für ein Atom Sauerstoff zwei Atome Wasserstoff auf und verwandeln sich in secundäre Alkohole. Bei keinem Chinon ist eine analoge Reaction bekannt, sondern immer kommt auf jedes Sauerstoffatom bei der Entstehung des Endproductes nur ein Wasserstoffatom. In den Acetonen lässt sich das eine Atom Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzen; in den Chinonen treten aber an Stelle der beiden Sauerstoffatome nicht vier, sondern nur zwei Atome Chlor. Bei der Reduction durch Zinkstaub und beim Anthrachinon auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei 150° werden die beiden Sauerstoffatome der Chinone durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt. In dem Diphenylenketon treten aber nach Fittig's Angabe für das eine Atom Sauerstoff zwei Wasserstoffatome ein. Bei der Bildung der Chinone aus den Kohlenwasserstoffen werden zwei Atome Sauerstoff für zwei Atome Wasserstoff eingeführt. Die Acetone entstehen dagegen aus den Kohlenwasserstoffen durch Umwandlung der Methylengruppe in Carbonyl.

Betrachtet man demnach die Chinone als Doppelacetone, so muss man annehmen, dass ein Doppelaceton in vielen Beziehungen sich wesentlich verschieden verhält von den Körpern, die man bisher als Acetone bezeichnet hat. Es würde uns dies nach dem Stande unserer augenblicklichen Kenntnisse zu Voraussetzungen zwingen, für die die thatsächlichen Beweise noch fehlen. Dem Vf. scheint sich vielmehr das Verhalten der Chinone einfacher durch die Annahme zu erklären, die Sauerstoffatome sind mit einem zwei und nicht vier Atomen Wasserstoff entsprechenden Werthe mit den Kohlenstoffatomen verbunden, und deshalb hält Vf. seine Ansicht über die Constitution des Chinons augenblicklich für wahrscheinlicher. (Ann. Chem. Pharm. **167**. 131; C.-Bl. 1873. 101. 215.)

V. Meyer, Ueber die *Constitution der Benzolderivate*. Vf. wendet sich gegen die Bemerkungen von Petersen über diesen Gegenstand, deren Haltlosigkeit er nachweist. Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse besitzt folgende Zusammenstellung den bei Weitem grössten Grad von Wahrscheinlichkeit:

---

* Vf. ist bei diesen aufgelösten Formeln von der Ansicht ausgegangen, das Hydrochinon habe die Stellung 1. 2. Obwohl der eigentliche Beweis noch fehlt, indem es noch nicht gelungen ist, das Hydrochinon direct auf Phtalsäure zu beziehen, so hält G. doch diese Ansicht für sehr wahrscheinlich und hat sie deshalb hier benutzt.

Phtalsäure,	Isophtalsäure,	Terephtalsäure.
Salicylsäure,	Oxybenzoësäure,	Paraoxybenzoësäure,
Brenzkatechin.	Hydrochinon,	Resorcin.

Die früher auch von dem Vf. gehegte Ansicht, dass Hydrochinon in die Reihe der 1,2-Verbindungen gehöre, hält derselbe nicht mehr für zulässig, da die Thatsachen übereinstimmend dem Brenzkatechin diesen Platz anweisen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 964.)

Barth und **Senhofer**, Ueber ein *Condensationsproduct aus der Oxybenzoësäure*. Dasselbe wird beim Erhitzen der Oxybenzoësäure für sich oder beim Behandeln derselben mit wasserentziehenden Mitteln nach der Gleichung $2(\Theta_7H_6\Theta_3) = 2H_2\Theta + \Theta_{14}H_8\Theta_4$ erhalten. Der Körper ist dem Alizarin isomer u. ebenfalls ein Anthracenderivat, wie durch die Zinkstaubreaction bewiesen wird. Er bildet gelbe krystallinische Krusten oder ein lockeres gelbes Krystallpulver der Chrysophansäure, dem Anthrachryson und besonders dem Isoalizarin sehr ähnlich. Er unterscheidet sich aber durch Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt etc. von denselben. Die Vff. nennen ihn *Anthraflavon*. Seine Formel wurde durch die Analysen der freien Substanz des daraus erhaltenen Anthracens der krystallisirten Baryt- und Kaliverbindung und des Diacetylanthraflavons controlirt. (Wiener Anz. 1873. 132.)

Aug. Kekulé und **D. Gibertini**, Ueber die Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid auf Phenolparasulphonsäure*. Vff. haben die früher in Gemeinschaft mit Barbaglia (C.-Bl. 1872. 820) angestellten Versuche wiederholt und fortgesetzt. Das Product der Einwirkung wurde destillirt. Die zwischen 60 u. 120° übergehenden Antheile bestanden nur aus Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid; aus den hochsiedenden Destillaten lässt sich durch Rectification das schon früher erwähnte, bei etwa 265—267° siedende Oel abscheiden. Die Zwischenproducte liefern bei der Zersetzung mit Wasser viel Dichlorbenzol, während neben Phosphorsäure und Salzsäure Monochlorphenolphosphorsäure in Lösung geht. Das Dichlorbenzol siedet bei 173—174° und schmilzt bei 53—54°. Es ist also jedenfalls mit dem gewöhnlichen identisch. Aus dem bei 265° siedenden Antheile wurde eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung I gewonnen, welche dem Chlorphosphorsäureäthyläther von Wichelhaus (C.-Bl. 1868. 1012) entspricht, sich in Wasser unter Zersetzung auflöst und ebenfalls Chlorphenylphosphorsäure II erzeugt. Dem früher über den Mechanismus der Einwirkung des Phosphorchlorides auf das Phenolparasulphat Mitgetheilten muss also jetzt ergänzend Folgendes beigefügt werden. Wenn erst, unter Abspaltung von Thionylchlorid Chlorphenol erzeugt worden ist, so kann ein Theil dieses Chlorphenols mit Phosphorsuperchlorid direct Dichlorbenzol liefern:

$$\text{I.}\quad P\Theta\begin{cases}\Theta.\Theta_6H_4Cl\\ Cl\\ Cl\end{cases}\qquad \text{II.}\quad P\Theta\begin{cases}\Theta.\Theta_6H_4Cl\\ \Theta H\\ \Theta H\end{cases}$$

$$\Theta_6H_4Cl.\Theta H + PCl_5 = \Theta_6H_4Cl_2 + P\Theta Cl_3 + HCl$$

die Hauptmenge wird indess von dem vorhandenen Phosphoroxychloride so angegriffen, dass Chlorphenylphosphorsäurechlorid entsteht:

$$\Theta_6H_4Cl.\Theta H + P\Theta Cl_3 = P\Theta Cl_2(\Theta.\Theta_6H_4Cl) + HCl;$$

aus diesem kann dann durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid wieder Dichlorbenzol entstehen: $P\Theta Cl_2(\Theta.\Theta_6H_4Cl) + PCl_5 = 2P\Theta Cl_3 + \Theta_6H_4Cl_2$.

Dass die Chlorphenylphosphorsäure bei Einwirkung von Wasser sehr leicht Zersetzung erfährt, ist oben schon erwähnt worden; dabei wird Phosphorsäure und Monochlorphenol gebildet, und es ist dieser leichten Zersetzbarkeit zuzuschreiben, dass die Chlorphenolphosphorsäure stets einen phenolartigen Geruch besitzt. Durch Erhitzen von Chlorphenylphosphorsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren konnten leicht grössere Mengen dieses Monochlorphenols erhalten werden. Es zeigte den Siedep. 217° und schmolz bei 88,5 bis 89°, ist also offenbar identisch mit dem direct aus Phenol darstellbaren gewöhnlichen Monochlorphenole, aus welchem Petersen durch Schmelzen mit Kalihydrat Hydrochinon dargestellt hat. Diese Beobachtung ist im Widerspruche mit der von Kekulé früher gemachten, nach welcher beim Schmelzen von Phenolparasulphat mit Kali Resorcin gebildet wird. K. bekennt übrigens, dass ihm seine frühere Beobachtung schon seit lange zweifelhaft erscheint, und dass diese Zweifel ihn veranlasst haben, die früheren Versuche wieder aufzunehmen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 943.)

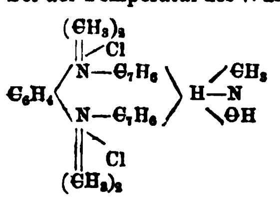
R. Kade, Ueber die *Dibenzyldisulphosäure*. Diese wurde durch Behandlung des geschmolzenen Dibenzyls mit dem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure erhalten. Aus dem Bleisalze rein dargestellt, hat sie die Formel $\Theta_{14}H_{12}(S\Theta_3)_2 + 5H_2\Theta$, krystallisirt in schönen grossen Blättern oder in Nadeln. Dargestellt wurden das Kalium-, das Blei- und das Bariumsalz. Ersteres giebt beim Eindampfen Krystalle des *Kalisalzes der Dibenzyltetrasulphosäure*, $\Theta_{14}H_{10}(S\Theta_3K)_4 + 3H_2\Theta$, und beim Schmelzen mit Aetzkali *Oxydibenzylsulphosäure*, $\begin{matrix}\Theta H_2.\Theta_6H_4.S\Theta_3H\\ \Theta H_2.\Theta_6H_4.\Theta H\end{matrix}$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 953.)

C. Senhofer, Ueber die *Phenoltrisulphosäure*. Dieselbe wurde durch Einwirkung

von wasserfreier Phosphorsäure und Vitriolöl auf Phenol in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Sie bildet krystallinische Massen, die aus feinen Nadeln bestehen, ist äusserst zerfliesslich und zersetzt sich schon wenige Grade über 100°. Sie giebt fast ausnahmslos schön krystallisirte, in Wasser lösliche Salze. Die freie Säure und ihre Verbindungen zeigen mit Eisenchlorid eine blutrothe Farbenreaction, ähnlich wie dies auch von der Phenoldisulphosäure bekannt ist. Ausser der freien Säure wurden noch die Salze des Kaliums, Natriums, Bariums, Bleies, Cadmiums, Silbers analysirt. (Wien. Anz. 1873. 132.)

W. Weith liess in der Absicht, *Aminbasen* in vereinfachter Weise darzustellen, verschiedene Säureamide mit Alkoholaten reagiren. Die betr. Versuche blieben indessen ohne den gewünschten Erfolg. So lieferte z. B. Oxamid beim Destilliren mit Natriumäthylat oder Phenolnatrium (aus Phenol und Metall) und Phenolkalium (aus Phenol und KOH) keine Spur von Aethylamin, resp. Anilin, es wurde in diesen Fällen nur Ammoniak neben Cyankalium, resp. Cyannatrium, erhalten. Beträchtliche Mengen von Cyankalium bilden sich beim Erhitzen von Oxamid mit Kaliumhydrat. Auch Harnstoff lieferte mit Natriumäthylat keine Spur von Aethylamin — die einzig entstandene flüchtige Base war Ammoniak. Als Acetanilid mit Natriumphenylat destillirt wurde, entstanden u. a. Phenyl, Anilin, Aceton und sehr geringe Mengen eines festen krystallinischen Körpers, dessen Benzollösung durch Salzsäuregas gefällt wurde und der die Hofmann'sche Diphenylamin-Reaction gab. Nicht günstiger war das Resultat, als Sulphocarbanilid mit Natriumphenylat erhitzt wurde. Aus 30 Grm. Sulphocarbanilid konnte man nur so viel eines festen schwach basischen Körpers erhalten, dass eben die Salpeter-Salzsäure-Reaction mit Erfolg angestellt werden konnte. Bei diesen Reactionen bilden sich somit höchstens Spuren von Diphenylamin. (Ber. Chem. Ges. **6**. 966.)

H. Appenzeller, Ueber das *Methylenanilingrün*. Dieses aus der Farbenfabrik von Bindschedler und Busch in Basel bezogene Product wurde analysirt. Man erhielt die Formel $C_{25}H_{33}N_3OCl_4Zn = C_{20}H_{16}(CH_3)_5Cl_3N_3,H_2O + ZnCl_2$,
wonach sich der Farbstoff betrachten lässt als das Doppelsalz von Chlorzink mit einem Grün, welches sich von dem Jodgrün von Hofmann und Girard, $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3,2CH_3JH_2O$, nur durch die Ersetzung von Jod durch Chlor unterscheidet. Das Chlor kann ohne Aenderung der grünen Nuance gegen den Salpetersäurerest NO_3 ausgetauscht werden durch Digeriren mit $AgNO_3$; durch Säuren wird die grüne Lösung gelbbraun, wird aber selbst bei der Temperatur des Wasserbades selbst von Salpeters. nicht tiefer verändert, durch grossen Wasserzusatz wird die ursprüngliche Färbung jedesmal regenerirt. Das eine Molekül Wasser, das erst nach Tage langem Stehen im Vacuum weggeht, muss als Constitutionswasser aufgefasst werden, und ergiebt sich daher für das Methylanilingrün nebenanstehende Constitutionsformel. (Ber. Chem. Ges. **6**. 965.)



C. Liebermann, *Zersetzung des Rosanilins mit Wasser*. (Vergl. die erste Mittheil. über diesen Gegenstand C.-Bl. 1872. 263.) Es ist dem Vf. jetzt gelungen, die Reaction zu Ende zu führen, d. h. den ganzen Stickstoff zu eliminiren. Die so erhaltene stickstofffreie Substanz krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen lanzettartigen Blättern, deren ganzer Habitus die grösste Aehnlichkeit mit den früher beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen zeigt. Sie scheinen deshalb auch zusammenzukrystallisiren, und hierin mag der Grund ihrer schwierigen Trennung von einander liegen. Die Verbindung schmilzt bei 200°. Aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in Blättchen, verdünnte Alkalien lösen sie ohne Färbung auf, Natriumamalgam in Wasser löst sie mit unbeständiger rother Färbung, welche an diejenige erinnert, die Anthrachinone u. andere Chinone bei ähnlichen reducirenden Wirkungen zeigen. Die Analysen ergaben fast denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie früher die stickstoffhaltigen Verbindungen, also etwas weniger, als einer Rosolsäureformel, $C_{20}H_{15}O_3.OH_2$, entspricht. Zudem hätte eine Substanz von dieser Formel ihr Krystallwasser verlieren und in $C_{20}H_{16}O_3$ übergehen müssen. Die Substanz veränderte auch nach längerem Erwärmen auf 170° ihre Zusammensetzung nicht. Die stickstofffreie Substanz aus Rosanilin hat weder mit der Rosol- noch mit der Hydrorosolsäure etwas gemein. Aus Rosanilin entsteht also bei directer Zersetzung mit Wasser ein völlig anderes Product als bei der durch Einwirkung von salpetriger Säure vermittelten; denn offenbar ist die von Fresenius erhaltene Substanz Rosolsäure. (Ber. Chem. Ges. **6**. 951.)

Perkin, Einwirkung von *Brom auf Alizarin*. Vf. erhielt durch Erhitzen beider in Schwefelkohlenstoff auf 170° eine Verbindung $C_{14}H_7BrO_4$, welche sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe löst. (Chem. N. **27**. 317.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

L. Demarçay, Ueber das *Römisch-Camillenöl*. (C. r. **77**. 360.)

C. Heitzmann, Ueber die *Lebensphasen des Protoplasmas*. Vergleichende Untersuchungen von Amoeben, von Knorpel- u. Knochenkörperchen in verschiedenen Altersstufen haben ergeben, dass das Protoplasma einen Jugend- und einen Alterszustand besitzt. Die Form des jugendlichen Protoplasmas ist das homogene, gelbliche, glänzende Klümpchen. Die nächst höhere Altersstufe entsteht durch Bildung von Vacuolen innerhalb des Klümpchens. Später differenzirt sich in demselben ein Netzwerk der lebenden Materie, wobei das homogene Centrum als Kern erhalten bleibt. Endlich erfolgt auch im Kerne eine Differenzirung zu einem Netzwerke, welche zum Verschwinden seines Randcontours führt. Im Knochenmarke sind die Altersunterschiede sowohl in einzelnen Markräumen jugendlicher Thiere, wie auch in Markräumen von Thieren verschiedenen Alters nachzuweisen. (Wien. Anz. 1873. 115.)

Jos. Boehm, Ueber den *Einfluss der Kohlensäure auf das Ergrünen und Wachsthum der Pflanzen*. Von der Hypothese ausgehend, dass die in früheren Erdperioden zweifellos unvergleichlich üppigere Vegetation, als die heutige, zum grossen Theile durch einen viel reicheren Kohlensäuregehalt der Atmosphäre bedingt gewesen sei, fand sich der Vf. zu einer Reihe von Versuchen über das Ergrünen vergeilter Pflanzen und das Keimen von Samen in Atmosphären von bestimmtem Kohlensäuregehalte veranlasst, welche zu dem Resultate führten, dass in einer Luft, der nur 2 p. c. des genannten Gases beigemischt sind, die Chlorophyllbildung bereits bedeutend verlangsamt wird und in einer 20 p. c. Kohlens. haltenden Atmosphäre, je nach der Pflanzenart, ganz oder doch grösstentheils unterbleibt. — In gleicher Weise wird durch grössere oder geringere Menge von Kohlens. das Keimen der Samen mehr oder weniger verlangsamt. Benetzte Bohnen, welche während 8 Tagen in einer zur Hälfte aus Kohlensäure bestehenden Luft aufbewahrt wurden, zeigten nach dieser Zeit nicht die geringsten Anzeichen einer Keimung und entwickelten sich dann in freier Luft in ganz abnormer Weise. Vf. kommt auf Grundlage seiner Versuche zu dem alternativen Schlusse, dass entweder die Hypothese über den einstigen Reichthum der Atmosphäre an Kohlensäure unbegründet ist (was auch mit der Ansicht über die Unbegrenztheit der Atmosphäre übereinstimmen u. uns von der Sorge über den ungeänderten Fortbestand der Hauptnahrung der Vegetation für alle Zukunft befreien würde), oder dass die Pflanzen früherer Erdperioden gegen Kohlensäure weniger empfindlich gewesen sein mussten, als ihre heutigen Nachkommen. (Wien. Anz. 1873. 127.)

P. Schützenberger und **E. Quinquaud**, Ueber die *Respiration der untergetauchten Wasserpflanzen*. Da die Titrirmethode mit hydroschwefligs. Natron (C.-Bl. 1872. 726; 1873. 281) gestattet, den in 50 C.-C. Wasser gelösten Sauerstoff mit einer Annäherung von 0,005 C.-C. oder mit einem Fehler von 0,1 C.-C. für den Liter zu bestimmen, so haben die Vff. diese Methode zum Studium der Respirationserscheinungen der Wasserpflanzen und zur Messung der Intensität derselben unter verschiedenen Bedingungen benutzt. Die Raschheit des Verfahrens, welches nicht mehr als 3 oder 4 Minuten Zeit beansprucht, setzte sie in den Stand, die Versuche sehr zu vervielfältigen und die in dieser Mittheilung gegebenen Resultate aus mehr als 700 Beobachtungen zu ziehen. Die Versuche wurden ausgedehnt: 1. auf Bierhefe, 2. auf eine Wasserpflanze aus der Familie der Hydrocharideen, Elodea canadensis, welche wegen ihrer Gestalt und ihrer Dauerhaftigkeit sich zu solchen Versuchen gut eignet. Die Methode bestand darin, dass man ein bekanntes Gewicht der Pflanze während einer bestimmten Zeit in Berührung mit einem bekannten Volum Wasser unter denjenigen Bedingungen liess, deren Wirkungen man beobachten wollte. Der Sauerstoffgehalt des Wassers wurde vor u. nach dem Versuche bestimmt, und aus der Differenz ergab sich dann der absorbirte oder entwickelte Sauerstoff. In denjenigen Fällen, in welchen Sauerstoff entwickelt werden soll, muss der anfängliche oxymetrische Grad des Wassers niedriger sein als dem Sättigungszustande des Wassers entspricht, und der Versuch darf nicht so lange dauern, dass das Wasser sich während dessen sättigen könnte, weil sonst Gasbläschen entweichen würden. — Die *Bierhefe* zeigt immer nur Absorption von Sauerstoff und Entwickelung von Kohlensäure. Unter sonst gleichen Umständen ist die respiratorische Thätigkeit in der Dunkelheit ebenso gross, wie im zerstreuten oder im directen Sonnenlichte; sie ist proportional dem Gewichte der angewandten Hefe. Die Menge des beim Beginne des Versuches im Wasser enthaltenen Sauerstoffes influirt nur dann merklich auf die Resultate, wenn sie unter 1 C.-C. per Liter sinkt. In diesem Falle beobachtet man eine schwache Verminderung des Absorptionsvermögens, welches indess erst mit dem völligen Verschwinden des Sauerstoffes aufhört. Die Respiration der Hefe ist um so weniger activ, je älter dieselbe ist. Unterhalb 10° hört das Absorptionsvermögen fast ganz auf, es nimmt langsam bis 18° zu, von da rasch bis etwa 35° und erreicht hier ihr Maximum, welches ungefähr bis 50° andauert; bei 60° hört es gänzlich auf. Eine frische Hefe von 26 p. c. Trockensubstanz absorbirt per Gramm und Stunde: bei 9° 0,14 C.-C., bei 11° 0,42, bei 22° 1,2, bei 33° 2,1, bei 40° 2,06, bei 50° 2,4 und bei 60° 0,0 C.-C. Sauerstoff. Eine andere ganz frische

Hefe von sehr gutem Aussehen mit 30 p. c. Trockensubstanz absorbirte per Gramm und Stunde bei 24° 2,2 C.-C., bei 36° 10,7 C.-C. Sauerstoff. Hier war also die Zunahme des Absorptionsvermögens zwischen 24 und 36° weit beträchtlicher als bei der ersten, denn bei jener verdoppelte es sich nur, während es hier sich verfünffachte. — *Elodea canadensis* zeigt, wie alle chlorophyllhaltigen Gewächse eine zweifache Respiration: 1. Absorption von Sauerstoff und Production von Kohlensäure; 2. Entwickelung von Sauerstoff unter dem Einflusse des Lichtes. Nachdem die Vff. gefunden hatten, dass die Pflanze in Wasser zwischen 45 und 50° ihre Fähigkeit, unter dem Einflusse des Lichtes Kohlensäure zu zersetzen und Sauerstoff zu entwickeln, vollständig verliert, dagegen ihr Absorptionsvermögen für Sauerstoff behält, konnten sie sich leicht überzeugen, dass die Absorption des Sauerstoffes unter gleichzeitiger Production von Kohlensäure im Lichte mit der gleichen Intensität von Statten geht, wie in der Dunkelheit, und dass diese Erscheinung das Resultat einer besonderen vegetabilischen Function ist, welche parallel neben der Tagesrespiration (Entwickelung von Sauerstoff) herläuft. Der Gang der Absorptionserscheinung ist ganz derselbe wie bei der Bierhefe, doch in Bezug auf die Intensität bei gleichem Gewichte ungefähr zehn Mal geringer. 10 Grm. Pflanzen absorbirten bei 24° 1,2—1,8 C.-C., bei 40° 4,0—4,5 C.-C. Sauerstoff per Stunde. Auch hier ist die anfängliche Menge des im Wasser enthaltenen Sauerstoffes nur dann von Einfluss, wenn sie unter 1 C.-C. per Liter sinkt. In dem Maasse, wie die ihrer Wurzeln beraubte Pflanze abstirbt, nimmt auch das Absorptionsvermögen an Intensität ab und hört zuletzt ganz auf. Die Sauerstoffentwickelung im Lichte in kohlensäurefreiem Wasser ist während der ersten Stunde der Insolation sehr schwach (10 Grm. Pflanze 0,6—0,8 C.-C.); hiernach hört sie vollständig auf. Dieser Sauerstoff muss von Kohlensäure herrühren, die in dem Gewebe noch vorhanden war. Mit zunehmendem Kohlensäuregehalte steigt und fällt die Sauerstoffentwickelung in folgender Weise:

	Sauerstoff.
1. Reines Wasser	1,0 C.-C.
2. „ „ + 2,5 p. c. mit Kohlens. gesättigtes Wasser	13,2
3. „ „ + 5—10 p. c.	20,0
4. „ „ + 20—30 p. c.	13,0
5. „ „ + 40 p. c.	10,0
6. Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser	3,0

Mit dem Brunnenwasser des Laboratoriums, welches im Liter 21 C.-C. gebundene Kohlens. (in Form von zweifach kohlens. Kalk) u. sehr wenig freie Kohlensäure enthielt, entwickelten 10 Grm. Pflanzen in einer Stunde 4,0 C.-C. Sauerstoff. Dasselbe Wasser, vorher durch mehrstündige Berührung mit der Pflanze in der Dunkelheit seines Sauerstoffes beraubt, gab per Stunde für 10 Grm. Pflanze 12—13 C.C. Sauerstoff. Dieser Versuch zeigt, dass während der Desoxydation des Wassers freie Kohlensäure entsteht und dass die Zersetzung der freien Kohlensäure lebhafter ist als der an Kalk gebundenen. Ein Ueberschuss an Kohlensäure schwächt die Erscheinung und hebt sie zuletzt ganz auf. Wenn man eine grössere Menge von Pflanzen, in Wasser untergetaucht, 1 oder 2 Stunden lang dem Sonnenlichte aussetzt, so erhält man unter Entwickelung reichlicher Gasblasen eine mit Sauerstoff übersättigte Flüssigkeit, welche bei 35° bis 20 C.-C. Sauerstoff im Liter enthalten kann. Dieses übersättigte Wasser, von der Pflanze getrennt, verliert seinen Ueberschuss an Sauerstoff nur sehr langsam. (C. r. **77**. 272.)

Morin und **F. de Chaumont**, Untersuchungen über die *Ventilation:* Raum- u. Luftvolumen. (C. r. **77**. 316.)

Th. Schloesing, Ueber die *Nitrification im Boden*. (C. r. **77**. 353.)

C. Heitzmann, Ueber die *Entwickelung der Beinhaut, des Knochens und des Knorpels.* Vf. weist nach, dass die genannten Gewebe aus dem Markgewebe hervorgehen dadurch, dass eine Summe von Markelementen zur Constituirung je einer Gewebseinheit zusammentritt, deren peripherer Antheil mit Grundsubstanz im weitesten Sinne infiltrirt wird, während der centrale Antheil als ein eventuell mit einem Kerne versehener Protoplasma-Körper übrig bleibt. Je nach den Formen der eine Gewebseinheit ursprünglich zusammensetzenden Protoplasma-Körper bekommt die Grundsubstanz ein streifig-faseriges, bändriges, lamellöses oder globuläres Gefüge. Innerhalb der Grundsubstanz bleibt das Netzwerk der lebenden Materie erhalten. Die an den Grenzen der Gewebseinheiten und jenen des nicht infiltrirten Protoplasma-Körpers gebildete Grundsubstanz ist von der intensivsten Dichtigkeit und stellt das sogen. „elastische Gewebe" dar. (Wien. Anz. 1873. 119.)

C. Heitzmann, Versuche über die *Wirkung der Milchsäurefütterung auf Thiere.* Durch Marchand, Ragsky, Lehmann, Simon u. A. wurde im Harne an Rhachitis u. Osteomalacie erkrankter Personen Milchsäure nachgewiesen. C. Schmidt stellte aus der Flüssigkeit malacischer Röhrenknochen, welche in kugelige Cysten umgewandelt waren, Milchsäure dar. Angeregt durch diese Angaben eröffnete Heitzmann Anfangs April 1872 eine bis heute nicht unterbrochene Versuchsreihe über die Wirkung der Fütterung und subcutanen Injection von Milchsäure auf die Knochen lebender Thiere. Die Versuche wurden an 5 Hunden,

7 Katzen, 2 Kaninchen und 1 Eichkätzchen durchgeführt. Es ergab sich, dass schon in der zweiten Woche nach Beginn der Einverleibung der Milchsäure in Hunde und Katzen, gleichviel, ob mittels Verfütterung oder subcutaner Injection, bei gleichzeitiger Einschränkung der Zufuhr von Kalksalzen durch die verabreichten Nahrungsmittel, eine Schwellung der Epiphysen der Röhrenknochen an den Extremitäten und der Ansatzstellen der Rippenknochen an die Rippenknorpel eintrat. Die Auftreibungen der Epiphysen und der Rippenansätze nahmen bis in die 4. bis 5. Woche continuirlich an Umfang zu; gleichzeitig erfolgten Verkrümmungen an den Knochen der Extremitäten. Katarrhe der Conjuctiva, der Bronchial-, Magen- und Darmschleimhaut, Abmagerung und Zuckungen der Extremitäten waren die begleitenden Erscheinungen. Die mikroskopische Untersuchung der Epiphysen ergab einen Befund, welcher vollständig jenem an den Epiphysen rhachitischer Kinder entspricht. Wurde die Fütterung mit Milchsäure länger fortgesetzt, so nahm die Schwellung der Epiphysen der Röhrenknochen wieder ab, ebenso wurde die Verkrümmung der Röhrenknochen bis zu einem gewissen Grade rückgängig. Unter häufiger Wiederholung der katarrhalischen Erscheinungen an den genannten Schleimhäuten trat aber nach 4—5 Monate lang fortgesetzter Milchsäurebehandlung ein Weichwerden der Röhrenknochen ein, bis zur weidenruthenähnlichen Biegsamkeit derselben. Die mikroskopische Untersuchung der Knochen nach 4—11 Monate langer Milchsäurefütterung ergab den Befund, wie an den Knochen von an Osteomalacie verstorbenen Menschen. Bei den 3 Nagern trat keine Schwellung der Epiphysen ein. 1 Kaninchen verstarb 3 Monate, das andere 5 Monate nach begonnener Milchsäurefütterung unter den Erscheinungen der Inanition. An den Knochen dieser Thiere waren keine ausgesprochenen Erscheinungen von Rhachitis und Malacie nachzuweisen. Das Eichkätzchen ist gegenwärtig, nach 11monatlicher Behandlung mit Milchsäure, seinem Ende nahe. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man an Fleischfressern durch fortgesetzte Verabreichung von Milchsäure Anfangs Rhachitis, später Osteomalacie künstlich hervorzurufen vermag. (Wien. Anz. 1873. 113.)

E. Roux, Ueber die *Schwankungen in der Harnstoffabscheidung* bei normaler Nahrung unter dem Einflusse von Thee- und Kaffeegenuss. (C. r. **77**. 365.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. W. Chase, Ueber das *Kalkborat von Oregon* (Kryptomorphit). (Sill. Amer. Journ. [3] **5**. 287.)

J. B. Hannay, Ueber ein neues *Tellurmineral*. Vf. hat in einem arsenhaltigen Eisenkies ein neues Mineral gefunden, welches aus Arsen, Tellur u. Schwefel nahezu in dem von der Formel $Te_4As_2S_7$ verlangten Verhältnisse steht. Vf. nennt es *Arsenotellurit* u. schlägt gleichzeitig eine neue mineralogische Nomenclatur vor. (Chem. N. **27**. 318; Ber. Chem. Ges. **6**. 880.)

G. J. Brush u. **S. T. Tyson**, Ueber einen *Anglesit von Arizona*. Derselbe bestand im Mittel aus etwa 72,6 Bleioxyd, 26,3 Schwefelsäure und 0,8 unlösl. Rückstand. (Sill. Amer. Journ. [3] **5**. 421.)

Ross, Ueber den *Jeypoorit*. Dieses in der ostindischen Provinz Jeypoor sich vorfindende Mineral besteht aus 82 Kobaltoxyd, 7 Antimonoxyd, 6 Arsensäure und 5 Schwefel. (Ber. Chem. Ges. **6**. 973.)

Fr. v. Kobell, Ueber den *Wagnerit*. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **7**. 275.)

H. Laspeyres, *Hygrophilit*, ein neues Mineral in der Pinit-Gruppe. (Journ. pr. Chem. [N.F.] **7**. 278.)

F. Pisani, *Analyse des Devalquits* von Salm-Château in Belgien. (C. r. **77**. 329.)

Alb. R. Leeds, *Mineralogische Mittheilungen*: Ein dem *Pyrosklerit* nahestehendes wasserhaltiges *Silicat*. Zusammensetzung im Mittel 35,99 Kieselsäure, 9,52 Thonerde, 5,85 Eisenoxyd, 1,08 Eisenoxydul, 32,94 Magnesia, 0,41 Natron und Lithion, 14,60 Wasser. — *Talkpseudomorphose nach Pektolith*: 60,50 Kieselsäure, 26,56 Magnesia, 1,02 Thonerde, 0,72 Eisenoxydul, 0,65 Manganoxydul, 1,41 Kalk, 9,30 Wasser. — *Leukaugit* von Amity, N. Y.: 50,05 Kieselsäure, 7,16 Thonerde, 0,56 Eisenoxyd, 14,48 Magnesia, 25,63 Kalk, 1,66 Wasser. — Ein mit Korund zusammen vorkommendes, dem *Ripidolith* nahestehendes Mineral: 30,62 Kieselsäure, 21,73 Thonerde, 0,42 Eisenoxyd, 5,01 Eisenoxydul, 29,69 Magnesia, 0,11 Lithon, 0,14 Natron, 12,26 Wasser. — *Mondstein* von Media, Delaware Co., Pa.: 67,70 Kieselsäure, 19,98 Thonerde, 1,47 Kalk, 0,11 Magnesia, 8,86 Natron, 1,36 Kali. — *Wernerit* von Van Arsdale's Quarry, Bucks Co., Pa.: 47,47 Kieselsäure, 27,51 Thonerde, 1,20 Magnesia, 17,59 Kalk, 3,05 Natron, 1,40 Kali, 1,48 Wasser. (Sill. Amer. J. [3] **6**. 22.)

Aug. Fritsche, Vorkommen von *gediegenem Silber* auf dem Stock von Schwarzeisenstein am Fusse von Sierra Almagrera. (B.- und Hüttenm.-Z. **32**. 269.)

John Gibson, Ueber die *Steinsalzlager von Western Ontario*. (Sill. Amer. Journ. [3] **5**. 362.)

H. Hartmann, Mittheilungen über die neueren *Aufdeckungen von Kupferlagerstätten* und die Möglichkeit eines grossen Aufschwunges der Kupfer-Industrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32**. 246.)

A. Fauck, Die *Petroleumgruben in Bóbrka in Galizien.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **32**. 284.)

Nasse, Ueber die *Geologie von Laurion* und den dortigen Bergbau. (Ztschr. f. B.-, Hütten.- u. Salinen-V. **21**. 12.)

B. Silliman, Ueber das *Meteoreisen* von Shingle, Springs, Eldorado Co., California. Dieses wurde im Jahre 1869 oder 1870 aufgefunden; es wog ursprünglich 85 Pfd. Das untersuchte Bruchstück war anscheinend ziemlich homogen. Nur zwei kleine Pyrite von 3 und 5 Mm. Durchmesser wurden an der einen Bruchfläche beobachtet. Die Analyse, ausgeführt von **F. A. Cairns**, ergab:

Eisen	81,480	Calcium	0,163
Nickel	17,173	Kohlenstoff	0,071
Kobalt	0,604	Silicium	0,032
Aluminium	0,088	Phosphor	0,308
Chrom	0,020	Schwefel	0,012
Magnesium	0,010	Kalium	0,026

(Sill. Amer. Journ. [3] **6**. 18.)

7. Analytische Chemie.

E. Koch, *Entsilberung des Werkbleies* durch Zink in einem Systeme von Kesseln und Vortheile dieses Verfahrens vor dem bislang angewandten. (B.- und Hüttenm.-Z. **32**. 261.)

A. Kraft, *Vergleichende Alkoholbestimmungen.* (Journ. pr. Chem. [N.F.] **7**. 228; C.-Bl. 1873. 358.)

T. L. Phipson, Ueber eine *eigenthümliche Reaction der Benzoësäure* u. *Hippursäure.* Wenn man Benzoësäure und Glykose in dem Verhältnisse von 1 : 3 mischt, einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat hinzufügt und die Mischung mässig erwärmt, so wird diese blutroth, nach einiger Zeit braun und zuletzt schwarz. Benzoësäure für sich giebt diese Reaction nicht. Salicylsäure verhält sich ganz ähnlich. Hippursäure giebt unter gleichen Umständen zuerst eine braune Mischung, dann wird die ganze Masse schwarz und stösst eine grosse Menge eines geruch- und farblosen Gases aus; letzteres wird weder durch Wasser noch durch Kalilauge absorbirt, ist unentzündlich u. mit blauer Farbe brennbar. Vf. hält es für Kohlenoxyd. (Chem. N. **28**. 13.)

A. Stamm, Ueber die *Bestimmung der Anilinfarben durch Natriumhydrosulphit.* Die Lösung des Natriumhydrosulphits befindet sich in einer Mohr'schen Bürette und die zu titrirende Lösung in einem kleinen mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossenen Kolben. In der einen Durchbohrung steckt das Ausflussrohr der Bürette. Die beiden anderen dienen zur Herstellung eines Kohlensäurestromes während des Versuches. Da die Entfärbung der Anilinfarben mit Ausnahme des Fuchsins erst bei 100° stattfindet, so erhitzt man den Ballon während d. Versuchs. Man erhält so Zahlen, deren Werth nur ein relativer ist, welche aber für die Beurtheilung der Echtheit der Farbstoffe ausreichen. (Bull. Soc. Chim. [N.S.] **20**. 124.)

J. M. Milne, Bemerkung über die *Analyse der Knochenkohle.* (Chem. N. **28**. 13.)

Ferd. Jicinsky, Die *gewichtsanalytische Polarisation der Zuckerrübe* und einige Verbesserungen der *Saftgehaltsbestimmung mittels Polarisation.* (Pol. J. **208**. 452.)

Ueber die Verbindungswärme, bezogen auf den festen Aggregatzustand,

von

Berthelot.

Die Wärmemengen, welche bei chemischen Reactionen entwickelt werden, eignen sich im Allgemeinen nicht zu theoretischen Versuchen, weil sich die reagirenden Körper nicht in demselben Zustande befinden. Die einen sind gasförmig, die anderen flüssig oder gelöst, die dritten fest, bald krystallinisch und bald amorph. Vf. hat daher gemeint, dass es von Interesse sei, die Wärmetönungen der Reactionen auf ein und denselben physikalischen Zustand, nämlich auf den festen und krystallinischen, zu beziehen, welcher für fast alle Körper substituirbar ist. Die für diesen Zustand berechneten Wärmemengen variiren bei Temperaturveränderungen selbst

bis zum absoluten Nullpunkte hin nur wenig wegen der geringen Aenderung der spec. Wärme. Um die Wärmetönungen der Reactionen im festen Zustande zu berechnen, muss man die Wärmetönungen derselben Körper in gelöstem Zustande kennen. Vf. hat deshalb folgende Bestimmungen ausgeführt:

Lösungswärme der Salze.*

Einbasische Salze.

Formiate.		Acetate.		Benzoate, Pikrate etc.	
$C_2H_2O_4$ krystallisirt	—2,35	$C_4H_4O_4$ krystallis.	—2,13	$C_{14}H_6O_4$ ungefähr	—6,5
$C_2H_2O_4$ flüssig	+0,08	$C_4H_4O_4$ flüss. geg. 23°	+0,24	$C_{10}H_{10}O_4$(Pivalins.) fest ungef.	+3,34
„	„	$C_4H_4O_4$ flüss. geg. 7°	+0,40	$C_{12}H_3X_3O_2$	—7,10
C_2HKO_4 trocken	—0,93	$C_4H_3KO_4$ trocken	+3,27	$C_{14}H_5KO_4$	—1,48
C_2HNaO_4 trocken	—0,52	$C_4H_3KO_4$ geschmolz.	+3,21	$C_{14}H_5NaO_4$	+0,78
		$C_4H_3NaO_4$ trocken	+4,08	$C_{14}H_{15}AmO_4$	—2,69
C_2HAmO_4	—2,94	$C_4H_3NaO_4$ geschm.	+4,23	$C_{14}H_5CaO_4$	+2,34
		$C_4H_3NaO_4+6HO$	+4,58		
C_2HCaO_4	+0,33	$C_4H_3CaO_4$	+3,51	$C_{10}H_9KO_4$(Pivalat)	+7,35**
C_2HSrO_4	+0,31	$C_4H_3CaO_4+HO$	+2,68	$C_{12}H_2KX_3O_2$	—10,0
C_2HSrO_4+2HO	—2,73	$C_4H_3SrO_4$	+2,78	$C_{12}H_2NaX_3O_2$	—6,44
		$C_4H_3SrO_4+{}^1/_2HO$	+2,63	$C_{12}H_2AmX_3O_2$	—8,7
C_2HBaO_4	—1,22	$C_4H_3BaO_4$	+2,62	Mn_2O_8K(sehr rein)	—10,30
„		$C_4H_3BaO_4+3HO$	—0,41		
„		$C_4H_3MnO_4$(wasserfr.)	+6,12	NO_4Ba	—2,84
„		$C_4H_3MnO_4+4HO$	+0,79	NO_4Ba+HO	—4,30
C_2HZnO_4	+1,99	$C_4H_3ZnO_4$(wasserfr.)	+4,91	$CyKO_2$	—5,17
C_2HZnO_4+2HO	—1,20	$C_4H_3ZnO_4+HO$	+3,18	$CyKS_2$ ungef.	—5,70
„		$C_4H_3ZnO_4+2HO$	+2,12		
C_2HCuO_4	+0,26	$C_4H_3CuO_4$	+1,21		
C_2HCuO_4+4HO	—3,92	$C_4H_3CuO_4+HO$	+0,40		
C_2HPbO_4	—3,45	$C_4H_3PbO_4$(wasserfr.)	+0,70		
		$C_4H_3PbO_4+3HO$	—2,77		
		$C_4H_3AgO_4$	—4,30		

Nitrate.		Chlorüre.		Bromüre, Jodüre, Cyanüre etc.	
NO_6K	—8,29	KCl	—4,19	KBr	—5,45
NO_6Na	—4,66	NaCl	—1,08	NaBr	—0,29
NO_6Am	—6,20	AmCl	—4,00	NaBr+4HO	—4,45
NO_6Ca	+1,6?			KJ	—5,32
$NO_6Ca+4HO$	—3,81			NaJ	+1,30
NO_6Sr	—2,54	SrCl	+5,48	NaJ+4HO	—3,98
$NO_6Sr+5HO$	—6,48	SrCl+6HO	—3,65		
NO_6Ba	—4,64	BaCl	+0,82	KCy	—2,86
		BaCl+2HO	—2,61	AmCy	—4,36
NO_6Pb	—4,11	PbCl	—2,0	HgCy	—1,50
NO_6Ag	—5,73	HgCl	—1,52	NH_3,H_2S_2(rein)	—3,25
		SuCl+2HO	—2,58		

* 1 Thl. Salz + 50 bis 100 Thle. Wasser. Alle Salze und deren Hydrate wurden ohne Ausnahme analysirt.

** $C_{10}H_{10}O_4$ (Pivalinsäure) gelöst (1 Aeq. = 6 Lit.) + KO (1 Aeq. = 2 Lit. entw. +18,59. Ein Ueberschuss von Säure oder Alkali ändert diese Zahl nicht.

II. Zweibasische Salze.

Sulphate.		Oxalate.		Tartrate.	
S_2O_6	+37,30	$C_4H_2O_8$	−2,29	$C_8H_6O_{12}$	−3,45
$S_2H_2O_8$ krystallisirt	+16,06	$C_4H_2O_8+4HO$	−8,49		
$S_2H_2O_8$ flüssig	+16,92				
$S_2O_8K_2$	− 6,04	$C_4K_2O_8$	−4,74	$C_8H_4K_2O_{12}$	−3,56
S_2O_8KH	− 3,23	$C_4K_2O_8+2HO$	−7,73	$C_8H_4K_2O_{12}+HO$	−5,56
$S_2O_8Na_2$	+ 0,76	$C_4Na_2O_8$	−4,30	$C_8H_4Na_2O_{12}$	−1,12
$S_2O_8Na_8+10H_2O_2$	−18,10	C_4HNaO_8	−5,60	$C_8H_4Na_2O_{12}+4HO$	−5,88
S_2O_8NaH	− 0,76	C_4HNaO_8+2HO	− 9,50	$C_8H_5Na_{12}$	−5,66
$S_2O_8Am_2$	− 2,70	$C_4Am_2O_8$	−7,98	$C_8H_5NaO_{12}+2HO$	−8,54
		$C_4Am_2O_8+2HO$	−11,47	$C_8H_4NaKO_{12}$ ung.	−1,87
				$C_8H_4NaKO_{12}$ + 8HO	−12,34

Carbonate.

$C_2O_6K_2$	+6,54	C_2O_6KH	−5,32
$C_2O_6K_2+3HO$	−0,24	C_2O_6NaH	−4,27
$C_2O_6Na_2$	+5,54	C_2O_6AmH	−6,28

Die Consequenzen, welche man aus diesen Zahlen ziehen kann, sind zu zahlreich u. zu wichtig, um hier im Vorübergehen entwickelt zu werden. Vf. beschränkt sich darauf, nur auf Einiges aufmerksam zu machen.

Relationen zwischen den Lösungswärmen. Die Kali- und Natronsalze, welche ein und dieselbe Säure enthalten, zeigen mitunter eine nahezu constante Differenz: Die Chlorüre −3,1, die Nitrate −3,7, die Pikrate −3,6: die Sulphate −3,4×2. Eine ähnliche Beobachtung hat Vf. schon vor mehreren Jahren gemacht. Auch zwischen den Natron- und Ammoniaksalzen zeigen sich gewisse Beziehungen: Chlorüre +2,9, Nitrate +2,5, Sulphate +1,7×2, Pikrate +2,3. Wenn diese Relationen allgemein wären, so könnte man a priori die Lösungswärme eines gegebenen Salzes berechnen; aber für andere Basen und andere Säuren werden gleiche Regelmässigkeiten nicht beobachtet. Zwischen den Formiaten des Kaliums und Natriums ist die Differenz nur −0,4, zwischen den Acetaten −0,8 und zwischen den Oxalaten −0,2×2, etc.

Im Gegentheile übertreffen die wasserfreien Acetate des Kaliums, Natriums, Calciums, Bariums und Bleies die entsprechenden Formiate um ungefähr +4, was wohl auch auf eine gewisse Analogie in der Constitution dieser Reihen schliessen lässt. Man könnte leicht noch mehrere Beziehungen dieser Art auffinden, aber die Ausnahmen sind zu gross, um eine Generalisation zu gestatten. Kurz, die Arbeit der Desaggregation, welche bei der Auflösung eines Salzes geleistet wird, zeigt einen gewissen Zusammenhang mit seiner chemischen Zusammensetzung, indem die Differenzen der Aequivalente oft mit den thermischen Differenzen übereinstimmen; aber das Gesetz erscheint häufig maskirt durch das Eingreifen anderer Umstände, welche schwer in Rechnung zu ziehen sind, wie z. B. die verschiedene Krystallform, die ungleiche Cohäsion, die Bildung von Salzhydraten etc.

Bildung von krystallisirten Hydraten. Diese Bildung aus anhydrischen Säuren oder Salzen und Wasser in festem Zustande kann leicht durch folgende Zahlen berechnet werden:

SO_3 (fest)	+	HO (fest)	=	SO_4H (fest)	entwickelt	+9,9
BaO „	+	HO „	=	$BaHO_2$ „	„	+8,1
SrO „	+	HO „	=	$SrHO_2$ „	„	+7,9
CaO „	+	HO „	=	$CaHO_2$ „	„	+6,8.

Diese Zahlen zeigen keine einfache Relation; sie sind nicht Vielfache einer ge-

meinsamen Constanten. Auch bei der Bildung der eigentlichen Hydrate, welche sogen. Krystallwasser enthalten, bemerkt man keine einfachen Beziehungen. Diese Bildung entwickelt übrigens noch weit weniger Wärme als die vorhergehende. Hier folgen einige Zahlen:

$C_4H_2O_8$	+ 4HO	(fest) entwickelt	+3,34	oder	+0,83	für HO
KHO_2	+ 4HO	„ „	+9,63	„	+2,41	„
$\{BaHO_2$	+ 9HO	„ „	+5,72	„	+0,64	„
$SrHO_2$	+ 9HO	„ „	+5,92	„	+0,66	„
$\{BaCl$	+ 2HO	„ „	+2,00	„	+1,00	„
BaCl	+ 6HO	„ „	+4,84	„	+0,81	„
$\{NaBr$	+ 4HO	„ „	+1,30	„	+0,32	„
NJ	+ 4HO	„ „	+2,42	„	+0,61	„
SO_4Na	+10HO	„ „	+2,28	„	+0,23	„
$C_4H_3NaO_4$	+ 6HO	„ „	+4,37	„	+0,73	„
$\{C_4H_3CaO_4$	+ HO	„ „	+0,83	„	+0,12	„
$C_4H_3SrO_4$	+ 1/2 HO	„ „	—0,21	„	„	„
$C_4H_3BaO_4$	+ 3HO	„ „	+0,88	„	+0,29	„
C_2HSrO_4	+ 2HO	„ „	+1,60	„	+0,80	„
$\{C_4H_3ZnO_4$	+ 2HO	„ „	+2,00	„	+1,18	„
„	+ HO	„ „	+1,01	„	+1,01	„
C_2HZnO_4	+ 2HO	„ „	+1,76	„	+0,88	„
$\{C_4H_3CuO_4$	+ HO	„ „	+0,08	„	+0,08	„
C_2HCuO_4	+ 4HO	„ „	+1,32	„	+0,33	„
$C_4H_3PbO_4$	+ 3HO	„ „	+1,32	„	+0,43	„

Ohne diese Calküle zu vervielfältigen und ohne bei den einzelnen Zahlenresultaten zu verweilen, welche mit einigen kleinen Fehlern behaftet sind und ohne Zweifel sich mit der Temperatur etwas änderten, so sieht man doch, dass zwischen der entwickelten Wärmemenge und der Zahl der gebundenen Wasseräquivalente keine Relation besteht. Die entwickelte Wärme weicht beträchtlich ab, selbst für die isomorphen Körper, wie die Hydrate des Brom- und Jodnatriums. Sie entspricht auch nicht dem Stabilitätsgrade der Hydrate. Das essigs. Natron z. B. verliert im Vacuum sein sämmtliches Wasser, bei der Bindung desselben aber werden +0,73 Cal. entwickelt. Das essigs. Kupfer dagegen, welches neun Mal weniger Wärme entwickelt: +0,08, verliert sein Wasser nicht im Vacuum. Der essigs. Strontian hält sein halbes Aequivalent Wasser bis gegen 180° C. zurück, obgleich bei der Verbindung des Wassers mit dem Salze eine Wärmeabsorption stattfindet, wenn die obigen Zahlen richtig sind. Ebenso das ameisensaure Zink, welches im Vacuum sein Krystallwasser behält, entwickelt weniger Wärme als das Acetat, welches sein Krystallwasser mit der Zeit verliert, etc. etc.

Bildung von sauren Salzen und Doppelsalzen

$\{SO_4K + SO_3 = S_2O_7K$	entw.	+13,0
$S_2O_7K + HO$ (fest) $= S_2O_8KH$	„	+ 4,3
$SO_4K + SO_4H$ „ $= S_2O_8KH$	„	+ 7,6
$SO_4Na + SO_4H$ „ $= S_2O_8NaH$	„	+ 8,0
$1/2(C_4Na_2O_8 + C_4H_2O_8) = C_4HNaO_8$	„	+ 1,9
$1/2(C_8H_4Na_2O_{12} + C_8H_6O_{12} = C_8H_5NaO_{12}$	„	+ 3,3

Die Bildung saurer fester organischer Salze entspricht also einer sehr geringen Wärmeentwicklung. Das Seignettesalz verhält sich folgendermaassen:

$$1/2\,(C_8H_4Na_2O_{12} + C_8H_4Na_2O_{12}) = C_8H_4NaKO_{12} \quad \text{Wärme} = 0.$$

Bildung von Salzen aus Säuren und Basen.

I. Wasserfreie Säuren u. Basen.

$SO_3 + BaO = SO_4Ba$	$+51,0$	}
$SO_3 + SrO = SO_4Sr$	$+47,8$	}
$SO_3 + CaO = SO_4Ca$	$+42,0$	ungefähr
$SO_3 + PbO = SO_4Pb$	$+30,4$	
$SO_3 + ZnO = SO_4Zn$	$+22,5$	}
$SO_3 + CuO = SO_4Cu$	$+21,3$	}

Die Bildungswärmen nehmen mit der Beständigkeit der Salze ab, ohne dass man jedoch eine Zahlenrelation daraus ableiten könnte. Vf. macht nur auf die Beziehungen zwischen den Baryt- und Strontiansalzen und andererseits zwischen den Zink- u. Kupfersalzen aufmerksam; diese zeigen sich für jede Säure und finden sich auch in den folgenden Resultaten wieder:

II. Säuren u. Basen-Hydrate.

$SO_4H + K\,HO_2 = SO_4K + H_2O_2$	(fest)	$+ 40,6$
$SO_4H + NaHO_2 = SO_4Na + H_2O_2$	„	$+ 34,7$
$SO_4H + BaHO_2 = SO_4Ba + H_2O_2$	„	$+ 32,7$ }
$SO_4H + Sr\,HO_2 = SO_4Sr + H_2O_2$	„	$+ 29,8$ }
$SO_4H + CaHO_2 = SO_4Ca + H_2O_2$	„	$+ 25,4$
$SO_4H + PbHO_2 = SO_4Pb + H_2O_2$	„	$+ 19,9$
$SO_4H + ZnHO_2 = SO_4Zn + H_2O_2$	„	$+ 13,1$ }
$SO_4H + CuHO_2 = SO_4Cu + H_2O_2$	„	$+ 10,5$ }

Die Ordnung nach der Beständigkeit ist auch hier zu bemerken.

III. Saure Salze.

$S_2O_8H_2 + KHO_2 = S_2O_8KH + H_2O_2$	(fest)	$+ 48,2$
$S_2O_8H_2 + NaHO_2 = S_2O_8NaH + H_2O_2$	„	$+ 42,7$

IV. *Einbasische Salze.* Die Vergleichung der Acetate u. Formiate bietet einiges Interesse. Die Zahlen entsprechen der folgenden Reaction: Säure + Basenhydrat = Salz + Wasser, alle Körper fest.

$C_2HK\,O_4$	$+25,6$	$C_4H_3K\,O_4$	$+21,8$	$C_{10}H_9K\,O_4$ (Pivalat)	$+19,8$
C_2HNaO_4	$+22,5$	$C_4H_3NaO_4$	$+18,4$	$C_{14}H_5K\,O_4$ „	$+22,5$
C_2HCaO_4	$+13,3$	$C_4H_3CaO_4$	$+10,6$	$C_{14}H_5NaO_4$ „	$+17,4$
$C_2HSr\,O_4$	$+16,7$ }	$C_4H_3Sr\,O_4$	$+14,7$ }	$C_{14}H_5CaO_4$ „	$+ 7,7$
C_2HBaO_4	$+18,6$ }	$C_4H_3BaO_4$	$+15,2$ }		
C_2HZnO_4	$+ 6,1$ }	$C_4H_3ZnO_4$	$+ 3,7$ }		
C_2HCuO_4	$+ 5,2$ }	$C_4H_3CuO_4$	$+ 4,5$ }		
C_2HPbO_4	$+10,2$	$C_4H_3PbO_4$	$+ 6,3$		

Bei der Entstehung fester Formiate wird daher im Allgemeinen mehr Wärme frei, als bei der der Acetate; der Ueberschuss beträgt ungefähr + 4 Cal. für die Alkali- und Bleisalze. Das Pivalat entwickelt noch weniger Wärme, und die Benzoate entfernen sich nicht sehr von Acetaten. Endlich wird bei der Bildung der metallischen Salze (Zink, Kupfer) viel weniger Wärme frei als bei der der alkalischen, woraus sich bis zu einem gewissen Punkte hin die theilweise Zersetzung der Salze, besonders während des Abdampfens, und ihre leichtere Zerstörung durch Hitze erklärt.

V. *Salze der zweibasischen Säuren.* Ihre Wärmetönung ist grösser als die der einbasischen Salze, wie die folgenden Zahlen darthun:

Oxalate.

$C_4K_2O_8$	$+58,8 : 2 = +29,4$
$C_4Na_2O_8$	$+53,0 : 2 = +26,5$
C_4NaHO_8	$+28,4$;

Tartrate.	$C_8H_4K_2O_{12}$	+53,8 : 2 = +26,9
	$C_8H_4Na_2O_{12}$	+45,9 : 2 = +22,9
	$C_8H_5NaO_{12}$	+26,2
	$C_8H_4NaKO_{12}$	+49,5 (seine Componenten = 49,8).

Man sieht, dass die Sulphate mehr Wärme geben als die Salze der organischen Säuren: die Differenzen zwischen den alkalischen und den Alkaliendsalzen sind übrigens für alle diese Salze nahezu dieselben. Uebrigens ist zu bemerken, dass diese Relationen allein für die wasserfreien Salze gelten, da man bei den Hydraten keine allgemeinen Regelmässigkeiten findet. Die Löslichkeit und Unlöslichkeit der Körper spielen hierbei gleichfalls eine untergeordnete Rolle, wie dies aus der Vergleichung der Sulphate mit den Formiaten oder Acetaten hervorgeht. (C. r. 77. 24.)

Technische Notizen.

Färbung des Chloralhydrates durch Pfeffermünzöl, von C. Jehn. Bringt man $\Theta_2H_3Cl_3\Theta_2$ mit Pfeffermünzöl in Berührung, so färbt sich die Menge bald röthlich und nimmt allmälig eine dunkel kirschrothe Farbe an, welche von Aether, Weingeist und Chloroform leicht aufgenommen wird. Durch Sieden wird diese Färbung nicht zerstört; Zusatz von etwas $H_2S\Theta_4$ erhöht ihre Intensität. Fügt man jedoch nach dem Zusatze von $H_2S\Theta_4$ Chloroform hinzu, so nimmt sie einen mehr dunkelvioletten Ton an. Parallelversuche mit anderen ätherischen Oelen, sowohl der sauerstoffhaltigen als auch der Kohlenwasserstoffreihe, ergaben ein negatives Resultat. Vf. untersuchte das Verhalten von Oleum Citri, Bergamottae, Juniperi, Menthae crispae, Rosamarini, Caryophylli, Anisi und Foeniculi. (Arch. Pharm. [3] 3. 29.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 39. Chemisches Central-Blatt. 24. September 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Lorenz, Der *elektrische Leitungswiderstand* in absolutem Maasse. (Poggend. Ann. **149**. 251.)

A. F. Lundell, Untersuchungen über die *elektromotorischen und thermo-elektrischen Kräfte einiger Metall-Legirungen* beim Contact mit Kupfer. (Pogg. Ann. **149**. 144.)

Morton, *Fluorescirende Eigenschaften einiger Kohlenwasserstoffe des Petroleums.* (Philos. Magaz. [4] **46**. 89.)

J. Salleron, *Calorimetrisches Pyrometer* zur Bestimmung hoher Temperaturen. Vf. wendet ein Wassercalorimeter an. Dasselbe besteht aus einem Kupfergefässe, mit einem anderen weiteren umgeben, zwischen welchen beiden sich eine Luftschicht zur Verhütung der Wärmeableitung befindet. Ein kleiner Kupfer- oder Platincylinder wird in den Raum, dessen Temperatur zu messen ist, und nachdem er letztere angenommen, in das Innere des Calorimeters gebracht, welches $1/2$ Liter Wasser enthält. Aus der Temperaturerhöhung $t'-t$ des Wassers soll man dann nach der Formel $T = 50\,(t'-t) + t$ die zu messende Temperatur T berechnen. (Chem. N. **28**. 77.)

Neues Verfahren *zum Biegen von Glasröhren.* Man füllt die Röhre mit feinem Sande, verschliesst sie an beiden Seiten und erhitzt sie mittels der Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Man kann sie auf diese Weise mit der grössten Leichtigkeit beliebig biegen u. sogar ganz zusammenbiegen, ohne dass an der Biegungsstelle die Rundung verloren geht. Der Sand dient dazu, den Druck gleichmässig auf die innere Fläche der Röhre zu vertheilen. Ein ähnliches Verfahren wendet man auch beim Biegen von Bleiröhren, Kupferröhren etc. an. (Pol. C.-Bl. **27**. 918.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, *Wärmetönung bei der Bildung fester Salze verschiedener Säuren.* Pikrinsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Benzoësäure. (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 328.)

Lorin, Zur *Charakteristik der mehratomigen Alkohole.* (C r. **77**. 363.)

Berthelot, Ueber die *Verbrennungswärme der Ameisensäure.* Die angewandte Säure schmolz bei +8,6°; die Auflösung der festen Säure in Wasser ist von der Wärmetönung —2,35 Cal. begleitet; die der flüssigen Säure entwickelt +0,076 Cal. Die Neutralisation der Säure mit Kali entwickelt +13,07. Vf. hat nun die Wärmetönung bei der Zersetzung der Ameisensäure durch conc. Schwefelsäure gemessen und daraus die Tönung bei der Spaltung in Kohlenoxyd und Wasser berechnet. Die Zersetzung der Ameisensäure durch Schwefelsäure geht Anfangs schon in der Kälte leicht von Statten, verlangsamt sich jedoch nach kurzer Zeit und wird erst nach ungefähr 24 Stunden vollständig, d. h. nach einer Zeit, welche für calorimetrische Bestimmungen viel zu lang ist; es entwickelt sich dabei reines

Kohlenoxyd. Vf. hat die Reaction in einem geschlossenen Apparate aus Platin vor sich gehen lassen und die ganze Vorrichtung in das Calorimeter eingetaucht. Das entwickelte Gas tritt aus dem Apparate aus, nachdem es die Temperatur des Calorimeters angenommen, und wird gemessen; nach 10—15 Minuten wird die Temperaturerhöhung beobachtet und der Reaction durch Vermischen des Inhaltes des Platinapparates mit dem Calorimeterwasser ein Ende gesetzt und die neue Temperaturerhöhung ebenfalls beobachtet. Die entwickelte Gasmenge giebt das Gewicht der zersetzten Ameisensäure. Aus diesen Versuchen folgt für Zersetzung von $C_2H_2O_4$ zu $C_2O_2 + H_2O_2$ in der Kälte die Wärmetönung +1,38 Cal. oder umgekehrt, bei der Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd u. Wasser wurden 1,38 Cal. absorbirt. Berechnet man hieraus die Verbrennungswärme der Ameisensäure, so erhält man 68—70 Cal. Vf. hat diese Grösse auch direct ermittelt und ist dabei zu einer anderen Zahl als Thomsen gelangt. Berthelot oxydirt die Ameisensäure im Calorimeter in der Kälte u. bei Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Kaliumpermanganat, fügt darauf Schwefelsäure und einen kleinen Ueberschuss Oxalsäure hinzu und oxydirt endlich letztere mit titrirter Kaliumpermanganatlösung. Vf. übergeht die Versuche zur Bestimmung der Wärmeconstanten der Oxalsäure und des Permanganates und fügt nur hinzu, dass $C_4H_2O_8$ (gelöst) $+ O_2 = C_2O_4$ (gelöst) $+ H_2O_2$: 73,7 Cal. entwickelt, und ferner

$C_4H_2O_8$ (fest) $+ O_2 = C_2O_4$ (gasförmig) $+ H_2O_2$ (flüssig) : 60,2 Cal.

entwickelt. Andererseits ist die Production von O_5 aus $Mn_2O_8K_2$ bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure von der Wärmetönung +46,9 Cal. begleitet, d. i. 9,38 Cal. für jedes Atom Sauerstoff. Mit Zugrundelegung dieser Zahlen berechnet Vf. als Verbrennungswärme der Ameisensäure die Zahl +69,9 Cal., ein Resultat, welches mit dem Obigen übereinstimmt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 823.)

3. Anorganische Chemie.

v. Gerichten, Studien über *Selensäure* und *selensaure Salze*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 214; C.-Bl. 1873. 402.)

Silv. Zinno, Ueber eine Verbindung des *Jodes mit arseniger Säure*, die *Jodarsensäure*. In eine kochende Auflösung von arseniger Säure wurde nach und nach so viel in Wasser zertheiltes Jod eingetragen, als sich darin aufzulösen vermochte und bis die Lösung eine bleibende Färbung angenommen hatte, worauf die Flüssigkeit durch Holzkohle filtrirt und im Wasserbade so weit eingedampft wurde, bis sie anfing, sich ein wenig zu färben und ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Hierauf wurde sie für mehrere Tage an einen kühlen Ort hingestellt, während welcher Zeit die Jodarsensäure sich in äusserst kleinen, glänzenden, farblosen Krystallen auf dem Boden und den Seitenwänden der Porcellanschale ablagerte. Die Analyse ergab die Formel AsO_3J. Die Jodarsensäure ist ein weisses, aus sehr kleinen prismatischen Krystallen bestehendes Pulver und löst sich in Wasser leichter auf als die glasartige arsenige Säure. Auch in Weingeist ist sie löslich, aber in Aether und in Benzin beinahe unlöslich. Luft und Licht, und zwar das directe Sonnenlicht schneller als das zerstreute, wirken zersetzend darauf ein, wodurch sie nach und nach gelb gefärbt wird. Trocken erwärmt, wird sie theilweise zersetzt in Jod und arsenige Säure. Ihre Auflösung wird bei fortgesetztem Kochen ebenfalls theilweise zersetzt und in Arsensäure und Jodwasserstoffsäure verwandelt. Die unzersetzte wässrige Auflösung zeigt die Reactionen eines löslichen Jodüres. Chlorwasser macht daraus Jod frei unter Bildung von Arsensäure; ganz ähnlich wirkt darauf Salpetersäure, selbst in der Kälte. Conc. Schwefelsäure bewirkt eine augenblickliche Zersetzung unter Entbindung von Jod; dasselbe ist bei Anwendung von Salzsäure der Fall, besonders beim Erwärmen. Schwefelwasserstoff bringt wie in einer Lösung der arsenigen Säure und der arsenigs. Salze einen gelben Niederschlag hervor, während Jodwasserstoffsäure in Lösung bleibt. Alkalien lösen die Säure, besonders beim Erwärmen, auf und beim Concentriren der Lösung fallen die gebildeten jodarsens. Salze zu Boden. Schwefels. Kupferoxyd erzeugt in der Lösung der Säure einen schmutzigweissen, nach und nach braun werdenden, und schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak einen wiesengrünen Niederschlag; salpeters. Silber giebt einen bleibend gelben, Quecksilberchlorid einen rothen, essigsaures Blei einen gelben und Goldchlorid einen rosenfarbigen Niederschlag, welcher letztere in einem Ueberschusse des Reagens löslich ist. — Wenn man in eine heisse unvollständige Lösung der Jodarsensäure eine Lösung von Jodkalium giesst, so bildet sich *jodarsensaures Jodkalium*, während sich beim Erkalten ein Theil der Jodarsensäure als äusserst feine, silberartig glänzend schöne Schuppen niederschlägt. Wird die Lösung des Salzes bei mässiger Wärme concentrirt, so scheidet sich die Verbindung als krystallinisches Pulver aus. Die Form der Kryställchen scheint die des Würfels zu sein, da sie drei gleiche, im rechten Winkel sich scheidende Axen zeigen. Dieses Jodsalz ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich und zeigt im Uebrigen alle Eigenschaften sowohl der löslichen Jodüre als auch der arsenigen Säure. Seine Formel ist KJ,AsO_3J_2. — Auch das entsprechende Ammoniaksalz wurde dargestellt. (N. Rep. Pharm. **22**. 385.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

W. Hemilian, Ueber eine bequeme *Darstellung der Sulphosäuren*. (Ann. Chem. Ph. **168**. 145.)

J. Coquillion, Einwirkung von *Platin und Palladium auf Kohlenwasserstoffe*. Vf. hat verschiedene Kohlenwasserstoffe im entsprechenden Verhältnisse mit Luft gemischt, durch Röhren geleitet, innerhalb deren eine Platin- oder Palladiumspirale so angebracht war, dass man sie durch einen elektrischen Strom glühend machen konnte. Die Röhre war mit Condensationsapparaten zum Auffangen der gebildeten Producte verbunden. *Toluol* gab hierbei Benzoylwasserstoff, welcher leicht in Benzoësäure umgewandelt werden konnte. *Sumpfgas* Formaldehyd und *Aethylen* Essigsäure. Palladium wirkt kräftiger als Platin, wird aber nach einiger Zeit brüchig und verliert an Gewicht. (C. r. **77**. 444.)

Fr. Nitsche, Ueber das *Glycerin*. (Pol. J. **209**. 145.)

Kolbe, Bemerkungen zu der letzten Abhandlung von Wurtz über den *Aldol* (C.-Bl. 1873. 453). Vf. macht in diesen zum Theil persönlichen Bemerkungen gegen Wurtz namentlich darauf aufmerksam, dass er gleich nach den ersten Mittheilungen W.'s den Aldol für den Aldehyd einer Oxybuttersäure erklärt habe (vergl. C.-Bl. 1872. 484), was jetzt W. (a. a. O.) selbst thut, ohne dabei Kolbe's zu gedenken. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **7**. 327.)

O. Richter, Ueber die chemische *Constitution der Bernsteinsäure*, *Aepfelsäure* und *Weinsäure*. Kritisch untersucht u. interpretirt nach den Principien der „Typo-Nucleus-" Theorie. (Chem. N. **28**. 75.)

Alb. Rinne, Ueber das *Aethyl-* u. *Diäthyl-Allylamin*. Das Piperidin ist nach Cahours eine secundäre Base und kann Aethylallylamin sein. Um diese Vermuthung zu prüfen, hat Vf. das Aethylallylamin dargestellt und mit dem Piperidin verglichen. Die Darstellung geschah nach der Methode von Hofmann durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Allylsenföl. Die Einwirkung von Jodäthyl auf Allylamin findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Statt. Doch wurde die Reaction in geschlossenen Gefässen vorgenommen unter schliesslicher Erwärmung im Wasserbade. Das Product wurde mit Kalilauge destillirt, das Destillat in Salzsäure aufgefangen und das dadurch erhaltene salzsaure Salz wiederum mit Kalihydrat zersetzt. Man erhielt beim Destilliren eine stark alkalische Flüssigkeit, die aus unangegriffenem Allylamin, Aethylallylamin und einer kleinen Menge von Diäthylallylamin bestand. Das *Aethylallylamin*, $C_2H_5.C_3H_5.HN$, ist eine farblose, stark ammoniakalisch riechende, bei 84° siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischen lässt. Ihr *salzsaures Salz* krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen. Das *Platindoppelsalz* ist in Wasser nicht löslich und bildet schöne monokline Prismen. Das schwefelsaure Salz erhielt man als eine aus kleinen tafelförmigen Krystallen bestehende Masse. Dieses Verhalten zeigt, dass das Aethylallylamin in der That mit dem Piperidin nicht identisch ist. Denn sowohl die freien Basen wie die Salze Beider weichen vollständig von einander ab. Der Siedepunkt des Aethylallylamins, der um 22° niedriger als der des Piperidins liegt, genügt schon, um die Verschiedenheit der beiden Basen unzweifelhaft zu machen. — *Diäthylallylamin*, $(C_2H_5)_2C_3H_5N$, welches sich zugleich mit dem vorigen bildet, ist eine farblose, wasserhelle, zwischen 100 und 103° siedende Flüssigkeit. Es löst sich in ungefähr dem 20 fachen Volumen Wasser von 18°. Die wässrige Lösung zeigt in hohem Grade die auch bei anderen Basen, namentlich beim Coniin, beobachtete Eigenschaft, sich bei geringer Temperaturerhöhung in Folge der Abscheidung eines Theiles der gelösten Base milchig zu trüben. Hält man ein mit der klaren wässrigen Lösung gefülltes Probirröhrchen nur wenige Augenblicke in den Fingern, so erkennt man eine Zeit lang nachher an der Trübung in der Flüssigkeit noch deutlich die Stellen, wo die Fingerspitzen das Glas berührt haben. Die Erscheinung ist bei dieser Base weit auffälliger als beim Coniin. Manche Toxikologen sehen es als die das Coniin am meisten charakterisirende Eigenschaft an, dass es in warmem Wasser weniger als in kaltem löslich ist; allein mit Unrecht, denn dieselbe Eigenschaft kommt auch anderen Basen von mittlerer Löslichkeit in Wasser zu, sie ist z. B. in sehr hohem Grade auch von Anderson beim Lutidin beobachtet. — Das *salzsaure Diäthylallylamin* ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure in kleinen farblosen Krystallen ab. Das *Platindoppelsalz* bildet kleine röthliche, nicht sehr gut ausgebildete Krystalle. Das Diäthylallylamin ist isomer mit Cahours' Aethylpiperidin, von dem es sich in gleicher Weise wie das Aethylallylamin vom Piperidin durch seinen um etwa 25° niedrigeren Siedepunkt sofort unterscheidet. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 261.)

C. Mehu, Ueber die *Tartrate und Citrate des Eisens* und deren *Doppelsalze mit Ammoniak*. *Weinsaures Eisenoxydul*, $C_8H_4O_{10}, 2(FeO)$. Dieses Salz stellt man am bequemsten auf folgende Weise dar. Kleine Stückchen dünnen Eisendrahtes werden in einem Kolben mit ungefähr der gleichen Menge Weinsäure und siedenden Wassers gekocht. Es ent-

wickeln sich reichliche Mengen von Wasserstoffgas, und bald bemerkt man die Bildung eines vollkommen weissen sandartigen Niederschlages, durch welchen die Flüssigkeit immer dicker wird. Man sorgt für Ersatz des verdampfenden Wassers. Von Zeit zu Zeit filtrirt man den Niederschlag ab und giesst das noch stark saure Filtrat auf den Eisendraht zurück. Das Salz auf dem Filter wird mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis es frei von Säure ist. Das Waschwasser kann zum Nachgiessen in den Ballon benutzt werden. Man lasse das Salz nicht in dem Ballon abkühlen, da es sich sonst fest auf den Eisendraht ansetzt und nur schwierig von dem Metalle trennen lässt. Lässt man die saure Flüssigkeit an der Luft stehen, so färbt sie sich durch Aufnahme von Sauerstoff braun und es entsteht weinsaures Eisenoxyd. Durch Aufkochen mit überschüssigem Eisen entfärbt sie sich wieder vollständig. Das reine weinsaure Eisenoxydul, wie es auf diesem Wege gewonnen wird, ist vollkommen weiss und mikrokrystallinisch. Es lässt sich in geschlossenen Gefässen, sobald es frei von Säure ist, selbst im Lichte unverändert aufbewahren. Durch mit Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure angesäuertes Wasser, sowie durch eine Lösung von Chlorammonium wird es selbst in der Hitze nicht verändert; salzsaures oder schwefelsaures Wasser dagegen lösen es rasch. Uebergiesst man es mit Ammoniakflüssigkeit, so erhält man unter starker Wärmeentwickelung eine Lösung, welche, der Luft ausgesetzt, grünlich, dann schwarzgrün, und zuletzt gelb wird; dieselbe verdickt sich anfänglich immer mehr u. mehr und wird zuletzt wieder dünnflüssig. Hiernach ist das Salz durch Absorption von Sauerstoff vollständig in das *weinsaure Eisenoxydammoniak*, $C_8H_4O_{10},Fe_2O_3,NH_3,2HO$, übergegangen. Diese Darstellungsweise des Salzes ist weit bequemer und sicherer, als die gebräuchliche durch Einwirkung von Eisenoxydhydrat auf zweifach weinsaures Ammoniak. — *Citronensaures Eisenoxydul*, $C_{12}H_5O_{11},2(FeO)+3HO$, wird auf ähnliche Weise durch Sieden einer Lösung von Citronensäure mit Eisendrahtstücken dargestellt. Das Salz ist an der Luft leichter veränderlich als das Tartrat. Mit Ammoniak übergossen und der Wirkung der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich in das *citronensaure Eisenoxydammoniak*, $C_{12}H_5O_{11}$, Fe_2O_3,NH_3+HO. (Journ. Pharm. Chim. [4] **18**. 85.)

E. Wroblevsky, Ueber einige *Haloïdderivate des Toluols*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 147; vergl. die früheren Mittheil. des Vf's. C.-Bl. 1868. 1869. 1870. 1871 u. 1872.)

J. Riban, Ueber das *Terebenchlorhydrat* und die Isomeren von der Formel $C_{10}H_{16}HCl$. (C. r. **77**. 483; C.-Bl. 1873. 321.)

Barbier, Ueber das *Fluoren*. Bei seinen Untersuchungen über die pyrogenen Kohlenwasserstoffe beschreibt Berthelot unter dem Namen Fluoren eine stark fluorescirende Verbindung, welche sich in den zwischen 300 und 340° siedenden Antheilen des Steinkohlentheers befindet. Vf. hat den Körper nach dem von Berthelot angegebenen Verfahren isolirt und dabei nur die Modification angewendet, zum Umkrystallisiren nicht reinen Alkohol, sondern ein Gemenge von Alkohol und Benzin anzuwenden, wodurch eine geringe Menge Acenaphten, die in den Mutterlaugen bleibt, beseitigt wird. Der auf diese Weise gereinigte Kohlenwasserstoff schmilzt bei 113°, besitzt eine stark hervortretende violette Fluorescenz, welche indess im Lichte verschwindet. Die Zusammensetzung wurde $C_{26}H_{10} = C_2[C_{12}H_4(C_{12}H_6)]$ gefunden, welche letztere Formel einem *Diphenylmethylen* entspricht. Vf. stellte die Pikrinsäureverbindung, $C_{26}H_{10},C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$, rothe, bei 80—82° schmelzende Nadeln, und das Bromsubstitutionsproduct, $C_{26}H_8Br_2$, in klinorrhombischen Tafeln krystallisirend, dar. (C. r. **77**. 442.)

C. Böttinger und **W. Ramsay,** Ueber die *Metatoluylsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 253; C.-Bl. 1873. 35.)

Rud. Fittig und **W. Ramsay**, Ueber eine neue *Bildungsweise der Orthotoluylsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 242; C.-Bl. 1872. 293.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

Rud. Weyrich, Ein Beitrag zur *Chemie des Thee's und Kaffee's*. (Pharm. Ztschr. für Russl. **12**. 322.)

E. Thorey, Studien über *Extr. ferri pom.* u. *Solutio extr. ferri pom.* (Pharm. Ztschr. Russl. **12**. 193.)

Nic. Goerz, Untersuchungen über die *Nativelle'schen Digitalispräparate* in chemischer und physiologischer Beziehung. (Pharm. Ztschr. Russl. **12**. 385.)

Jul. Trapp, Einige Worte über *Infusum Chinae frigide paratum*. (Pharm. Ztschr. Russl. **12**. 229.)

Schweikert, Ueber die *Verfälschung des Perubalsams mit Styrax liquidus*. (Pharm. Centralh. **14**. 282.)

Quinquaud, Ueber die *Veränderungen des Hämoglobins* in Krankheiten. (C. r. **77**. 447.)

Quinquaud, Ueber die *Verschiedenheiten des Hämoglobins* in dem Blute verschiedener Thiere. Vf. hat im Blute verschiedener Thierclassen den Hämoglobingehalt bestimmt und gefunden, dass derselbe bei den höheren Thieren grösser als bei den niederen ist, dass aber

das Blut des Menschen trotzdem nicht am reichsten daran ist. Bei jungen Thieren findet sich weniger Hämoglobin als bei geschlechtsreifen. Mit dem Alter nimmt es ab. Bei den Vögeln ist der Gehalt auffallend geringer als bei den Säugethieren. Auch das Geschlecht ist von Einfluss, indem die Weibchen in der Regel hämoglobinärmeres Blut haben als die Männchen. Die Lymphe der Crustaceen ist sehr arm daran. (C. r. **77**. 487.)

Rabuteau, Ueber die *Schwankungen des Harnstoffgehaltes im Harne* nach dem Genusse von Kaffee und Thee. Vf. fand, im Widerspruch mit Roux, dass die Harnstoffmenge hierdurch nicht zu-, sondern abnimmt. (C. r. **77**. 498.)

Ad. C. Köck, Ueber die *physiologische Wirkung des essigsauren Kupfers*. Das neutrale essigsaure Kupfer ergreift sicher die abdominellen Ganglien des Sympathicus und Vagus; Magen und Darm, Leber und Milz sind afficirt; heftiger Durst, Uebligkeit, Appetitlosigkeit, Abmagerung, Brechwürgen u. wirkliches Erbrechen; Bauchschmerzen, Kolik, Durchfall; unterdrückte Gallenbereitung, Gallenstase bis zur Cirrhose der Leber, Icterus. Auf Herz und Lungen wirkt es in der Weise, dass der linke Herzmuskel nach längerer Einwirkung des Giftes hypertrophisch wird, jedoch in mässigen Grade; mit ihm werden auch die Nerven ergriffen, daher schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit Spuren von Eiweiss im Harne, Unterdrückung der Harnsecretion; in dieser Beziehung ist Cuprum verwandt mit Arsenik und Aurum, während Phosphor Eiweiss im Urine macht durch Stauung vom rechten Herzen aus. Aus dem Sectionsbefunde der Lungen, die nur mässig hyperämisch, oft ganz normal waren, lässt sich auf eine specifische Wirkung nicht schliessen; die Erscheinungen von Schwerathmigkeit, Engbrüstigkeit, Athemversetzung bis zur Erstickung, Luftschnappen, Athemkrämpfe, frequentes, hörbares Athmen müssen als Wirkung auf die Innervation von Seite d. Kupfers betrachtet werden. Die Hauptwirkung d. Giftes ist aber gewiss das Ergriffenwerden der motorischen Nerven. Krämpfe der Glieder, mit der Nachwirkung der Schwäche, Erschlaffung und Lähmung derselben und des ganzen Körpers; auch Krämpfe im Unterleibe, in den Bauchmuskeln; auf das Gehirn scheint es keinen Einfluss zu haben, wenigstens nicht in allen Fällen, sicher jedoch auf das Rückenmark und seine Häute, welche in den Sectionen theilweise verändert gefunden wurden; in letzterer Beziehung ist es verwandt mit Stramonium, Atropin, Argentum nitricum, aber ganz entgegengesetzt dem Arsenik, der die sensitiven Nerven ergreift. (N. Rep. Pharm. **22**. 401.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Groth und **Arzruni**, Ueber die *Krystallform und die optischen Eigenschaften des Wolframs* und dessen Beziehungen zum Columbit. (Pogg. Ann. **149**. 235.)

Lawrence Smith, Ueber *Mineralien* aus Nord-Carolina, Georgia u. Montana. *Korund.* In Nord-Carolina findet sich der Korund in auffallend schönerer Form als an irgend einem bekannten Fundorte. Die Stücke sind oft 300—400 Kgrm. schwer, mit schönen Spaltungsflächen und ausserordentlich rein. Die Krystalle sind ebenfalls nicht selten durch Grösse u. Schönheit ausgezeichnet. Von zweien dieser Krystalle, welche von Jenks aufgefunden und gegenwärtig im Besitze Shepard's sind, wiegt der grösste ungefähr 150 Kgrm., ist an der Oberfläche roth und im Innern bläulichgrau; seine Gestalt ist im Allgemeinen pyramidenförmig, 6seitig. Der kleinere Krystall hat die Form eines regelmässigen hexagonalen Prismas, ist von Farbe graublau und an einigen Stellen saphirblau. Seine grösste Breite beträgt 15 Cm. und seine Länge ungefähr 12 Cm. — *Chlorit.* Derselbe kommt mit Korund zusammen vor in verschiedenen Varietäten. Ebenso *Margarit*, *Zoïsit* und *Andesin.* (C. r. **77**. 439.)

G. vom Rath, *Mikrosommit.* Mit diesem Namen bezeichnet Scacchi ein von ihm zuerst in den Auswürflingen der Vesuv-Eruption von 1872 beobachtetes Mineral und beschreibt dasselbe folgendermassen: „Krystallform hexagonal, Prismen begrenzt durch die Basis. Sehr klein, so dass 2) Kryställchen etwa 1 Mgrm. wogen. Mit Rücksicht auf ihre Form könnte man sie dem Nephelin zuzählen; doch scheint es nicht, dass sie mit diesem Mineral zu vereinigen sind. Sie unterscheiden sich nämlich vom Nephelin durch eine zuweilen vorkommende eigenthümliche Gruppiruug in Büscheln und mehr noch in chemischer Hinsicht durch ihren Chlorgehalt. Eine qualitative Prüfung des in Chlorwasserstoffsäure löslichen Minerals ergab Kiesels., Thonerde, Kalk, Kali, Natron, Chlor und Schwefelsäure. Ob die beiden letzteren, deren Menge etwa 6 p. c. für jeden dieser Stoffe gefunden wurde, zur Constitution des Minerals gehören, dürfte einem Zweifel unterliegen, da es sehr schwierig ist, die Kryställchen rein auszusuchen.“ Unter den von Scacchi dem Vf. übergebenen vesuvischen Auswürflingen der Eruption vom 26. April 1872 waren auf solche, welche in den Drusen Mikrosommit als neugebildetes Mineral enthielten. Vf. sonderte eine grosse Zahl kleiner Kryställchen aus. Krystallform hexagonal. Die Formen prismatisch, durch die matte Endläche begrenzt. Die Kanten zwischen dem Prisma und der Basis zuweilen durch ein Dihexaëder abgestumpft. Die Analyse ergab 33,0 Kieselsäure 29,0 Thonerde, 11,2 Kalk, 11,5 Kali, 8.7 Natron, 9,1 Chlor und 1,7 Schwefelsäure. Als wahrscheinlichste Formel stellt Vf. auf $(^1/_2K_2\Theta, ^3/_5Ca\Theta), Al_2\Theta_3, 2Si\Theta_2 + NaCl + ^1/_{18}Ca\Theta, S\Theta_3$. Der Mikrosommit verbindet die

Sodalithgruppe mit dem Nephelin, welch letzterem das neue Mineral in seiner Krystallform nahesteht. (Monatsber. d. Berl. Akademie 1873. 270.)

H. Laspeyres, Ueber den *Hygrophilit*, ein neues Mineral in der Pinit-Gruppe. In den Steinkohlengruben von Wettin bei Halle a. d. S findet sich meist in kleinen, schiefrigen, isolirten, unregelmässigen, bis kopfgrossen Nestern oder Schweifen ein berggrünes, steinmarkartiges Mineral, welches in seinen Eigenschaften zwar manches Aehnliche mit vielen bekannten Mineralien zeigte, aber mit keinem vollständig übereinstimmte. Vf. hat es untersucht und erklärt es für ein neues Mineral, dem er den obigen Namen ertheilt. In chemischer Hinsicht verhält es sich folgendermaassen: In conc. heisser Salzsäure und in kochender Kalilauge ist das ganz fein gepulverte Mineral zwar langsam aber vollkommen löslich. In ersterem Falle wird die Kieselsäure flockig abgeschieden; in beiden Fällen bleiben etwaige Einschlüsse von Schwefelkies als metallglänzende, winzige Flimmerchen zurück. Das Mineral ist vollkommen frei von Kohlensäure. Die Analyse ergab im Mittel aus zwei Bestimmungen:

Silicium	22,5972	p. c.	807	Atome	Si	= 807
Aluminium	17,0594	„	624	„	$\overset{VI}{R}$	= 312
Eisen	2,5385	„	45	„		
Calcium	0,8236	„	21	„	$\overset{II}{R}$	
Magnesium	1,0308	„	43	„		= 191
Kalium	4,7074	„	121	„	$\overset{I}{R}$	
Natrium	1,0120	„	44	„		
Wasserstoff	1,0017	„	1002	„	$\overset{I}{H}$	= 1002
Sauerstoff	51,8954	„	3241	„	$\overset{II}{O}$	= 3244
	102,6600	„				

Hiernach lässt sich das Silicat zurückführen auf die Kieselsäure, $H_{3233}Si_{807}O_{3244}$ = $807(H_4SiO_4)$; es ist also ein sog. Singulosilicat, wenn man alles, oder genau genommen fast alles Wasser als „basisches" annimmt. Der Hygrophilit unterscheidet sich von allen ihm verwandten Mineralien besonders: 1. Durch seine Löslichkeit in Kalilauge, die von keinem dieser Mineralien angeführt wird, 2. durch seine Löslichkeit in Salzs., welche alle anderen Arten gar nicht oder nur theilweise und schwer angreift, 3. durch sein Verhalten zu Wasser und Wasserdampf, das von keinem der verwandten Mineralien bisher angegeben wird. Das Verhalten zu Wasser, mit dem es bolartig zerfällt, ist so auffallend, dass ein analoges Verhalten der anderen Mineralien nicht von ihren Beobachtern und Beschreibern übersehen sein kann, während allerdings d. Verhalten zu Wasserdampf, d. h. die Hygroskopie, leichter unbeachtet bleiben kann, so dass möglicher Weise das Eine oder Andere der verwandten Mineralien ein entsprechendes Verhalten zu Wasserdampf haben kann wie das neue Mineral —, 4. durch das niedrigere Volumgewicht = 2,670 —. Das der anderen Mineralien schwankt von 2,705—3,086, beträgt im Mittel 2,80. Nur der Killinit hat das gleiche Volumgewicht 2,656—2,688, besitzt dafür aber die Härte 3,5 bis 4 (Hygrophilit 2 bis 2,5), ist unlöslich in Salzsäure etc. (J. prakt. Chem. [N.S.] **7**. 278.)

A. v. Lasaulx u. **A. Bettendorff**, *Ardennit*, ein neues Mineral. (Pogg. Ann. **149**. 241.)

B. Silliman, Untersuchungen von *Mineralien* aus Utah, Californien und Nevada: Enargit, Bismuthinit, Wulfenit, Auripigment u. Realgar, Priceit, Ulexit, Borax, Chrysocolla, Anglesit, Platinerz und Iridosmin, Diamant, Wüstensand von Arizona. (Sill. Amer. Journ. [3] **6**. 126.)

Aug. Vogel, Untersuchung *englischer Kreide*. Eine Sorte englischer Kreide, welche sich als Zusatz bei der Darstellung von Cement ergeben hatte, zeigte einen Gehalt an kohlensaurem Kalk von 98,5 p. c. und 0,46 p. c. phosphors. Kalk. (N. Rep. Pharm. **22**. 391.)

Nordenskiöld, Ueber einen *eisenhaltigen atmosphärischen Staub* — aus verschiedenen Gegenden des nördlichen Europas. Im Monat Dec. 1871 war in Schweden wohl die grösste Schneemenge gefallen, deren sich die lebenden Menschen erinnern. Es schneite ohne Unterbrechung 6 Tage hindurch. Da anzunehmen war, dass der in der Atmosphäre schwebende Staub durch den während der ersten Tage gefallenen Schnee vollständig mit niedergerissen war, sammelte Vf. sofort nach Beendigung des Wetters mit grosser Sorgfalt Schnee von den obersten Schichten und brachte denselben zum Schmelzen, um zu sehen, ob feste Bestandtheile darin enthalten seien. Zu seinem grössten Erstaunen konnte eine grosse Menge schwarzen Staubes abgeschieden werden, welcher aus einer organischen Substanz bestand und dem metorischen Staub ähnlich war, welcher beim Meteorsteinfall zu Upsala am 1. Jan. 1869 gesammelt war. Dieser Staub enthielt auch kleine Eisenpartikelchen. Da es wegen der Nähe von Stockholm immerhin möglich war, dass der mit dem Schnee aufgesammelte Staub von den Kaminen und Dächern der Stadt stammte, so gab Vf. seinem im Innern Finlands lebenden Bruder den Auftrag, auch dort Beobachtungen derselben Art anzustellen. Diese führten zu einem gleichen Resultate; auch dort enthielt der Schnee reichliche Mengen

Staub, aus dem man mittels des Magnetes eine Menge Eisenpartikelchen aussondiren konnte. Ferner wurde auch im Frühjahr an zwei verschiedenen Orten Schwedens Schnee gesammelt, der beim Schmelzen Staub derselben Art zurückliess. Da es bekannt ist, dass durch den Wind Substanzen auf sehr grosse Entfernungen fortgeführt werden können, so benutzte Vf. die Gelegenheit seiner Reise in die arctischen Regionen, um auch dort ähnliche Beobachtungen auszuführen. Die vorliegende Mittheilung ist von Spitzbergen vom 9. Sept. 1872 datirt, aber erst am 24. Juli dieses Jahres in Tromsoë angelangt. Vf. berichtet, dass sich schon während des Vordringens der Expedition nach der Winterstation durch eine grosse Scholle schwimmenden Eises günstige Gelegenheit darbot. Er beobachtete an der Oberfläche und auf einige Centimeter tief einen grauen, mit kleinen magnetischen Körnchen vermischten Staub. Der graue Staub bestand zum grössten Theil aus Diatomeen und die schwarzen Punkte, welche theilweise eine Grösse von $^1/_4$ Mm. annahmen, waren metallisches Eisen, umgeben von Eisenoxyd und wahrscheinlich auch kohlenstoffhaltig. Zu wiederholten Malen wurde die Gegenwart von Eisen festgestellt u. durch dieses sogar Kupfer aus einer Lösung von Kupfervitriol reducirt. Hieraus scheint auf das Bestimmteste hervorzugehen, dass der Schnee und der Regen nicht blos irdischen, sondern auch kosmischen Staub aus der Atmosphäre mit niederreissen. **Daubrée,** welcher diesen Bericht in der Pariser Akademie mittheilt, erinnert hierbei an die kohlenhaltigen Meteoriten, welche am 14. Mai 1864 in der Umgegend von Orgueil (Tarne-et-Garonne) gefallen sind. Diese waren nicht nur bröcklig und zerreiblich, sondern zerfielen, sobald sie mit Wasser in Berührung kamen, in ein feines unfühlbares Pulver, während das Wasser selbst eine lösliche Substanz aufnahm. Hieraus ergiebt sich, dass es mitunter schwer ist, die aus dem Planetenraume stammenden pulvrigen Substanzen von den der Erdoberfläche entführten zu unterscheiden. (C. r. **77.** 463.)

Aug. Husemann, Ueber die *Sassal-Quellen bei Chur.* In der Nähe von Chur sind im Laufe des letzten Jahres an den in früheren Jahrhunderten mit dem romanischen Namen der *Sassalen* bezeichneten beiden Felsabstürzen des Mittenberges, welche an der Grenze der Gebiete von Chur und Maladers gegen die Plessur abfallen, nicht weniger als 4 neue Quellen erbohrt worden. Sie liegen in einer Höhe von 70—80 Met. über dem Spiegel der Plessur, ziemlich nahe bei einander und neben einem schon länger bekannten, früher als Badequelle benutzten, aber in neuerer Zeit in Vergessenheit gerathenen Eisensäuerling. Vf. legt diesen 5 Quellen den Namen *Sassal-Quellen* bei. 2 dieser Quellen wurden untersucht. 1000 Grm. Wasser enthalten:

	Obere Quelle.		Untere Quelle.	
	Monocarbonate	Dicarbonate	Monocarbonate	Dicarbonate
Chlornatrium	0,0217	0,0217	0,0290	0,0290
Schwefels. Kali	0,0403	0,0403	0,0919	0,0919
„ Natron	0,1298	0,1298	0,3896	0,3896
„ Magnesia	0,1978	0,1978	—	—
Kohlens. Natron	—	—	0,0522	0,0739
„ Magnesia	1,4789	2,2525	1,5223	2,3197
„ Kalk	9,8114	14,1284	6,6857	9,6274
„ Eisenoxydul	0,0649	0,0895	0,0972	0,1340
„ Manganoxydul	0,0471	0,0651	0,0126	0,0174
Kieselsäure	0,1342	0,1342	0,0876	0,0876
Phosphors. Thonerde, Lithion, Baryt, Org. Materie.	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Summe der festen Bestandtheile	11,9261	17,0593	8,9681	12,7705
Freie u. halbgebundene Kohlens. b. 0° u. 0,76 M. B.	12322 Cubikcent.		8080 Cubikcent.	
Ganz freine Kohlens. bei 0° u. 0,76 M. B.	9715 „		6151,7 „	

(N. Jahrb. Pharm. **39.** 325.)

7. Analytische Chemie.

R. Boettger, Ueber *directe Nachweisung gewisser Stoffe in frischen Pflanzen, Rinden* etc. *durch chemische Agentien.* Die Anwesenheit od. das Vorkommen gewisser Stoffe im Pflanzenreiche, z. B. in Hölzern, Rinden, Blättern etc., ja nicht selten (wenigstens approximativ) deren Menge, lässt sich bisweilen direct durch darauf einwirkende chemische Agentien erkennen und nachweisen, unter anderen das *Salicin* in den Salix-Arten. Schon dem Hippo-

krates u. Dioskorides waren unter der Bezeichnung „'Ιτέα" gewisse Weidenrindenarten als besonders heilwirkend bekannt, ohne dass man aber erfahren, welche Rinden darunter von ihnen gemeint seien. Es lässt sich nun auf eine sehr einfache Weise erkennen, welche unter den Weidenrinden sich besonders durch einen grossen Reichthum an Salicin auszeichnet; man braucht nämlich nur die Innenseite einer frisch abgeschälten Rinde von einem Weidenbaumzweige mit einem einzigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu benetzen. Je schneller und je intensiver purpurroth gefärbt die benetzte Stelle dadurch wird, desto sicherer kann man sein, dass die Rinde reichlich Salicin enthält. Auf diese Weise sind von dem Vf. folgende Weidenarten geprüft worden: Salix petandra (Lorbeerweide), Salix daphnoides (Schimmelweide), Salix vitellina (Goldweide) und Salix purpurea (Purpurweide). Unter ihnen erkannte man die Rinden der beiden letzten Weidenarten als die salicinreichsten. Das Salicin, in seiner Heilwirkung ähnlich dem Chinin, gehört bekanntlich zu den Glykosiden, d. h. derjenigen Gruppe organischer, im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Verbindungen, denen gemeinsam die Eigenschaft zukommt, durch Einwirkung von Säuren oder von Fermenten sich in Zucker- und andere Stoffe zu spalten. Das Salicin z. B. verwandelt sich bekanntlich in seiner wässerigen Lösung, bei Zusatz von etwas Emulsin oder Mandelmilch, nach 10 bis 12stündiger Einwirkung bei einer Temperatur von 30° Cel. in Saligenin (einen der aromatischen Verbindungen angehörenden, in rhombischen Krystallblättchen auftretenden Stoff) und in Zucker. — Hierauf kam Goriaria myrtifolia (Gerberstrauch) an die Reihe, zur Prüfung auf einen Gehalt an *Tannin*. Kocht man die Blätter dieser Pflanze einige Minuten lang mit ein wenig distillirtem Wasser, filtrirt und setzt zu dem Filtrat einige Tropfen eines Eisenoxydsalzes, so giebt sich der ausserordentlich grosse Gehalt der Pflanze an Gerbsäure durch eine sehr reichliche Fällung von sammetschwarzem gerbsauren Eisen zu erkennen. — Handelt es sich darum, zu prüfen, ob eine Rinde zu den Cinchoneen gehört, so braucht man dieselbe nur in getrocknetem Zustande in einem Reagenglas stark, bis zur Verkohlung, zu erhitzen; giebt sich dabei ein Anflug eines purpurrothen Farbstoffes, der die Innenwände des Glases überzieht, zu erkennen (eine Bildung von Chinaroth), so ist man sicher, eine *Chinarinde* vor sich zu haben. — Will man darthun, dass nicht blos in der Frucht des Kaffeebaumes, sondern auch in dessen Blättern, eine reichliche Menge von *Caffeïn* enthalten ist, so braucht man die getrockneten Blätter nur mit 80procentigem Weingeist auszukochen, das filtrirte Decoct zur völligen Trockne abzudampfen, den Abdampfungsrückstand mit Chlorwasser einige Male aufzukochen, zu filtriren und das Filtrat wiederum vorsichtig zur völligen Trockne einzudampfen. Benetzt man dann den so erhaltenen Rückstand mit einigen Tropfen destillirten Wassers, so sieht man eine schön roth gefärbte Flüssigkeit entstehen, welche mit einer Auflösung von übermangans. Kali die grösste Aehnlichkeit hat (Caffeïn wird bekanntlich von Chlorwasser intensiv roth gefärbt). (Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1871—1872. 21.)

O. Bach, Ueber die *Reactionen des Solanins*. Vf. hat Solanin aus frischen Kartoffelkeimen dargestellt. Was die charakteristischen Reactionen des Solanins betrifft, welche für gerichtlich chemische Untersuchungen von einiger Bedeutung sein dürften, so findet man in verschiedenen Lehrbüchern angegeben, dass Solanin in conc. Salpetersäure farblos löslich sei, dass diese Lösung aber nach einiger Zeit eine blaue Farbe annehme. Vf. konnte trotz der verschiedensten Versuche bezeichnete Reaction nicht erhalten, vielmehr erhielt er mit reinem Solanin eine farblose, bei viel Solanin schwach gelb gefärbte Lösung, welche nach Verlauf von 10—12 Stunden farblose Flocken absetzte. Solanin aber, welches Solanidin enthielt, zeigte eine schwach grünliche Färbung, welche jedoch sehr bald wieder verschwand. Das von Dragendorff angegebene Verhalten gegen wässrige Jodlösung, welche es dunkelbraun färbt, fand Vf. bestätigt, jedoch leidet besagte Reaction an Empfindlichkeit. Helwig giebt an, dass man bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure aus Solanin und Solanidin eine vorübergehende röthliche Lösung erhalten kann, welche Färbung auf Zusatz von Alkohol deutlich hervortritt. Vf. prüfte diese Methode und fand, dass Schwefelsäure und Alkohol die geeignetsten Reagentien zum Erkennen von Solanin und Solanidin sind. Die geringste Menge von Solanin lässt sich durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Alkohol erkennen, womit es je nach der Menge eine schön rosenrothe bis kirschrothe Färbung zeigt. Am schönsten gelb erhält man die Farbe, wenn man gleiche Volumina Schwefelsäure (spec. Gew. 1,81) und Alkohol zusammenmischt und in das noch warme Gemisch eine Spur Solanin bringt. Besagte Reaction, die sich durch die Haltbarkeit ihrer Farbe auszeichnet — dieselbe verblasst erst nach 5—6 Stunden —, hat noch den Vortheil, dass selbst grosse Mengen von Morphin die Schärfe der Farbe nicht beeinträchtigen, ein Umstand, der deshalb von Bedeutung ist, weil bei gerichtlichen Untersuchungen auf Alkaloide nach dem von Stas angegebenen Verfahren Morphin und Solanin die einzigen Alkaloide sind, welche weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung in Aether übergehen. Das bisher angewandte Verfahren, darauf beruhend, dass durch Behandlung mit mässig concentrirter Salzsäure entstehendes Solanin in Aether leicht löslich ist, während das sich gleichzeitig bildende salzsaure Morphin darin unlöslich ist, kann durch obige Reaction umgangen werden. Mit Schwefelsäure allein giebt Solanin eine orangefarbene Lösung, welche nach

längerem Stehen in Braun übergeht, nach ca. 24 Stunden aber unter Abscheidung von grauen Flocken entfärbt erscheint. Alle anderen bereits in den Lehrbüchern angegebenen Reactionen fand Vf. bestätigt. (Journ. pr. Chem. [N.F.] **7**. 248.)

Jul. Löwe, Zur *Bestimmung des Bleies in Erzen.* Das übliche Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Bleies in Erzen ist bekanntlich die Extraction desselben mittels heisser Salpetersäure aus den feingepulverten Erzproben. Kommt nun das Blei selbst als Schwefelverbindung od. in Begleitung mit anderen Schwefelmetallen vor, so ist bei der Operation der Oxydation und Auflösung des Bleies auch eine gleichzeitige Oxydation eines Theiles des gegenwärtigen Schwefels zu Schwefelsäure nicht ausgeschlossen, welche letztere Säure sich bald in grösserer bald in geringerer Menge bildet, je nach der Stärke der zur Extraction angewandten Salpetersäure, der Dauer des Erhitzens etc. Die Gegenwart der gebildeten Schwefelsäure wird stets den Bleigehalt der Lösung schwächen, insofern ein Theil des Bleies in Form von schwefels. Blei sich ausscheidet und dadurch in die unlösliche Bergart (Gangart) eingeht. Wollte man nun bei der quantitativen Bestimmung nur den Bleigehalt der Lösung als den in den Erzproben vorhandenen, zur Geltung gelangen lassen ohne Berücksichtigung des in der Gangart vorhandenen ausgefällten Antheiles, so könnte der Bleigehalt oft fast bis zu 2 p. c. von dem in der Probe gegenwärtigen differiren. Eine Bestimmung auch dieses in die Bergart eingangenen Theiles des Bleies ist somit unerlässlich zur genauen Feststellung des Gesammtmetallgehaltes der Proben, selbst wenn die angewandte Salpetersäure eine verdünnte und die Zeit zur Extraction eine kürzere war. Die von dem Vf. schon früher mitgetheilte Eigenschaft des schwefels. Bleies, nämlich von einer wässrigen Auflösung von unterschwefligs. Natron leicht und vollständig aufgenommen zu werden, lässt sich in vorliegendem Falle mit Nutzen in nachstehender Art verwenden. Die mit Salpetersäure bis zur Erschöpfung heiss extrahirte Erzprobe verdünnt man mit heissem Wasser und filtrirt erst nach der Decantation; dann sammelt man die Gangart auf dem Filter und süsst sie gut mit heissem Wasser aus, einmal zur Verdrängung des in Lösung gegangenen Metallgehaltes, dann ebenso zur Entfernung jeder Spur von freier Säure. Darauf spritzt man den Inhalt des Filters in ein Becherglas und übergiesst ihn daselbst mit einer conc. kalten Lösung von unterschwefligs. Natron, rührt einige Zeit um, lässt absetzen und decantirt die Lösung auf das anfängliche Filter. Diese Operation wiederholt man 2—3 Mal, bringt die Bergart wieder auf das Filter zurück und wäscht sie hier gut mit Wasser ab. Das Filtrat enthält alles vorhanden gewesene schwefels. Blei, gelöst in unterschwefligs. Natron und man kann das Metall theils durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, theils durch Zusatz von Schwefelamonium ausfällen. Nach der Präcipitation wird die Lösung im Wasserbade erhitzt, damit sich das Schwefelblei gut absetzt, darauf filtrirt und der Filterinhalt längere Zeit mit heissem Wasser ausgewaschen. Das in der Wärme gefällte Schwefelblei lässt sich nach der Reinigung gut von dem Filter abspritzen, wird darauf nach bekannten Methoden in schwefels. Blei übergeführt u. kann so dem Hauptantheile des Bleies aus dem salpetersauren Auszuge hinzugerechnet werden. Man könnte auch die Bergart auf dem Filtrum mit der Lösung des unterschwefligsauren Natrons behandeln, allein dieser Weg ist ungleich zeitraubender, indem die Lösung meist langsam abläuft und ausserdem ist die Entfernung des schwefelsauren Bleies von der Bergart minder vollkommen, wenn der Auszug nicht mit ungleich grösseren Mengen von Flüssigkeit vollzogen wird, als bei der eben angegebenen Methode. An Lösungsmitteln für das schwefelsaure Blei sind wir nicht besonders reich, u. wenn, wie bei ähnlichen Untersuchungen, auch noch die Gangart dem Gewichte nach festgestellt werden soll, sind ausserdem noch manche derselben sogar ausgeschlossen, die z. B. lösend oder umsetzend auf die genannte Bleiverbindung einwirken sollen, wie die Laugen der Alkalien und deren Carbonate, bei welcher Operation immerhin auch die Bergart alterirt würde. Es bleibe somit hier von jenen bekannten Lösungsmitteln nur das salpeters., das weins. und essigs. Ammoniak übrig und bei der Wahl dieser verdient das unterschwefligsaure Natron wegen seiner grösseren lösenden Kraft für die Bleiverbindung, seiner Billigkeit und leichten Beschaffung wohl unbedingt den Vorzug. (Pol. J. **209**. 139.)

Piuggari, Ueber *Ammoninitrometrie*, eine neue Methode zur *Bestimmung des Ammoniaks, des Stickstoffs* in den organischen Substanzen, und der *Salpetersäure* in natürlichen Wässern, Erden, Düngern etc. Unter dem obigen Namen beschreibt Vf. ein Verfahren, welches darin besteht, durch gleichzeitige Einwirkung von Clorsilber und Kali bei ungefähr 55—60° den Stickstoff der zu untersuchenden Substanzen in Ammoniak oder zunächst in salpetrige oder Salpetersäure umzuwandeln. Durch darauf folgende Behandlung mit nascirendem Wasserstoff (Aluminiumfeile mit Kalilauge) werden die Säuren ebenfalls in Ammoniak übergeführt, welches man innerhalb der Flüssigkeit, wenn seine Menge sehr gering ist ($^1/_{100}$ Mgrm. C.-C.), mit dem Nessler'schen Reagens, bei grösseren Mengen mittels Phenol und unterchlorigs. Natron titrirt. Das letztere Reagens giebt mit ammoniakalischen Flüssigkeiten eine schön blauviolette Färbung, aus deren Intensität man durch Vergleichung auf calorimetrischem Wege den Ammoniakgehalt bestimmt. — Vf. hat diese Methode benutzt,

um im Regenwasser, in den Wässern des la Plata, in Brunnen- und Cisternenwässern von Buenos-Ayres etc. den Stickstoff zu bestimmen. (C. r. **77**. 481.)

E. Rennard, Beitrag zum *forensisch-chemischen Nachweis der Blausäure.* Die folgenden Versuche liefern einen Beweis für die relative Beständigkeit der Blausäure und die Möglichkeit, dieselbe nach längerer Zeit, als man gewöhnlich annimmt, nachzuweisen, und dient insofern als Bestätigung für die Beobachtungen Buchner's. Den 1. März a. c. wurden dem Vf. in drei Glashäfen die inneren Organe des verstorbenen Advocaten A. zur gerichtlich-chemischen Untersuchung eingesandt. Das erste Gefäss enthielt ungefähr die Hälfte des Magens und Darmkanals nebst Inhalt, das zweite einen Lungenflügel nebst Blut und das dritte die Hälfte des Gehirns und Blut. Der Darmkanal wurde zuerst der Untersuchung unterzogen. (Am 2. März oder 8 Tage nach dem Tode.) Durch den Geruch konnte, ausser den flüchtigen Verwesungsproducten, nichts Besonderes wahrgenommen werden. Die Reaction der Masse war eine stark saure, in Folge dessen bei der Destillation eines Theiles derselben keine Säure zugesetzt wurde. Das zuerst erhaltene, sauer reagirende, aus circa 5 CC. bestehende Destillat färbte sich nach Zusatz einer alten Ferrosulphatlösung, Kalilauge und Salzsäure tief dunkelblau und setzte nach kurzer Zeit einen reichlichen blauen Bodensatz ab. Um annähernd die in diesem Destillate (entsprechend dem 50. Theile der ganzen Masse) enthaltene Quantität Blausäure zu bestimmen, wurde eine colorimetrische Probe gemacht: es waren 20 Tropfen (c. 1 Grm.) Bittermandelwasser von $^1/_{10}$ p. c. Blausäuregehalt erforderlich, um in einer gleich grossen Flüssigkeitsmenge eine eben solche Blaufärbung und Niederschlag hervorzurufen. Das spätere Destillat, mit Schwefelammonium eingedampft, gab auf's Eleganteste die Rhodanreaction.

Um zu constatiren, nach wie langer Zeit es noch möglich ist, Blausäure nachzuweisen, wurden 100—120 Grm. des Darmkanals den 10., 12. und 15. Tag nach dem Tode der Destillation unterworfen: es war die successive Abnahme der Blausäure in den Destillaten deutlich erkennbar und färbte sich z. B. das letzte Destillat nach Zusatz von Ferrosulphatlösung etc. nur noch grün. — Die quantitative Bestimmung, am 13. Tage vorgenommen, ergab für die ganze Masse = 0,06 Grm. Cyansilber entsprechend 0,012 wasserfreier HCy. (Vf. bemerkt, dass in dem, über Borax behufs Entfernung der vielleicht vorhandenen Salzsäure rectificirten, Destillate auf Zusatz von Silbernitratlösung kein weisser, sondern ein schwarzbrauner Niederschlag entstand, in Folge der Reduction des Silberoxydes durch die flüchtigen Verwesungsproducte. Der dunkle Niederschlag löste sich in sehr verdünnter Salpetersäure nicht; er wurde ausgewaschen, mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, diese filtrirt und aus dem Filtrate das Cyansilber durch Uebersättigen mit Salpetersäure als weisser Niederschlag erhalten.)

Wichtiger als die Nachweisung im Darmtractus erschien noch die Frage, ob es möglich sein würde, in dem Blute resp. der Lunge und Gehirnsubstanz durch Destillation Blausäure nachzuweisen. Die genannten Gewebe zeigten bei der Besichtigung Folgendes: Die Lunge hatte eine blauschwarze Farbe und war stark in Verwesung übergegangen, während das bei derselben sich befindende Blut dünnflüssig, und von fast schwarzer Farbe, gar nicht verwest war. Die gleiche Beschaffenheit besass das Blut, welches sich bei dem Gehirne befand: letzteres war stark verwest. Das Mikroskop liess nur vereinzelte Blutkörperchen erkennen. (11 Tage nach dem Tode.) 100 Grm. des Lungenblutes und 20 Grm. der Lunge wurden mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aus einem Paraffinbade der Destillation unterworfen. Aus der einen Hälfte des Destillates hatte sich, auf Zusatz der betreffenden Reagentien, nach dreitägigem Stehen eine sehr geringe, jedoch deutlich wahrnehmbare Menge Berlinerblau ausgeschieden. In der anderen Hälfte trat die Rhodanreaction wohl ein, war aber so undeutlich, dass aus dieser allein nicht mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit der Blausäure geschlossen werden konnte.

Wenngleich Buchner die Ueberführung der Blausäure in Rhodanammonium als die empfindlichste Reaction bezeichnet, so zieht Vf. doch die Umwandlung in Berlinerblau bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vor, da man eine beständige Verbindung und dadurch ein corpus delicti erhält, das in den meisten Fällen sehr erwünscht ist.

In einem Theile der Gehirnsubstanz und sämmtlichem bei demselben sich befindenden Blute (circa 20 Grm.) konnte keine Blausäure nachgewiesen werden. Vf. schreibt dieses negative Ergebniss der geringen Blutmenge und der starken Verwesung des Gehirnes zu.

Schliesslich bemerkt Vf. noch Einiges über die Pagenstecher'sche *Guajak-Kupfersulphat-Reaction* auf Blausäure. So unzweifelhaft u. deutlich durch dieselbe letztere nachgewiesen werden kann, so sehr wird die Brauchbarkeit derselben durch die zu beobachtenden Cautelen in Frage gestellt. Nicht allein, dass Blaufärbung des Papiers durch die geringste Spur von Tabakesrauch, Ammoniak, Nitrobenzoldampf etc. eintritt, auch bei ganz normalem Blute geschieht es zuweilen. Am Besten und Sichersten gelingt noch der Versuch, wenn man einige Tropfen des zu prüfenden Blutes auf Uhrgläschen der Verdunstung bei einer Temperatur von 25—30° überlässt, die trockene, vom Glase leicht abspringende Blutmasse zerreibt, in einem Reagircylinder mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst und während des gelinden Erwärmens das Papier darüberhält. (Pharm. Ztschr. Russl. **12**. 230.)

Fischer, Zur Geschichte der *Wasseruntersuchung*. (Mitthlgn. des hann. Gew.-Ver. 1873. 131.)

8. Technische Chemie.

Noblet, Ueber *Gussstahl nach Bessemer und Martin-Siemens*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32**. 307.)

Jul. Lottmann, *Torfverkohlungsofen*. (Pol. Jour. **209**. 17.)

Heeren, Die *Saftgewinnung aus der Zuckerrübe*. (Mittheil. des hann. Gew.-Ver. 1873. 71; Pol. J. **209**. 56.)

Aufgussapparat *für Essigbildner*. Dieser Apparat ist nach dem Principe construirt, welches dem Segner'schen Wasserrade zu Grunde liegt. Er ist aus Holz gefertigt und hat sich bereits vollkommen bewährt. Seine Vortheile sind folgende: Er ist selbstthätig und bedarf nur Morgens und Abends einer Controle, welche sich auf die Richtigkeit des Ganges und auf etwa eingetretene Verstopfungen der Spritzlöcher durch Bildung von Essigkahm zu erstrecken hat. Letzteren, sehr selten vorkommenden Uebelstand beseitigt man durch Ausblasen oder Ausfegen der Röhren mit einem kleinen Borstenwischer. Der Apparat kann mit Hülfe eines Schraubenquetschhahnes sehr leicht regulirt, resp. ganz ausser Betrieb gesetzt werden. Man erspart an Arbeitslohn; denn der Apparat macht die Anwesenheit eines Arbeiters während der Nacht unnöthig. Ausserdem kann ein Arbeiter eine grosse Zahl von Bildnern controliren, und nur das Füllen des Reservoirs macht mehr Arbeitskräfte, diese aber nur zeitweilig nöthig. (Pol. C.-Bl. **27**. 910.)

Rud. Knosp, Das *Cannell*, ein brauner Anilinfarbstoff. Bei der Darstellung holzbrauner Töne ist es häufig angenehm, statt der Holzfarben einen Anilinfarbstoff anwenden zu können, der mit geringer Mühe und ohne zu grosse Kosten alle Nüancen des Brauns ergiebt. Ein solcher ist das seit langer Zeit von der bekannten Anilinfabrik von R. Knosp in Stuttgart hergestellte Cannellbraun. Für sich giebt dasselbe auf Seide, Wolle und Baumwolle ein schönes u. lebhaftes Holzbraun, welches man mit blauen, rothen und gelben Farbstoffen ganz beliebig nüanciren kann. Das Färben mit dieser Farbe geschieht für Seide und Wolle ganz ohne Beize. Man löst den Farbstoff in heissem Wasser auf, lässt die Lösung erkalten und filtrirt durch Flanell. Das Färben der Seide geschieht in lauwarmer, mit dieser Lösung versetzter Flotte, welche man passend durch Zusatz von Weinsteinsäure ein wenig sauer macht. Durch Zusatz einer Lösung von Patent- oder Methylviolett oder von Indigcarmin kann man die Farbe dunkler machen und nüanciren. Das Färben der Wolle geschieht in kochender Flotte mit dem Farbstoffe unter Zusatz von $1/_2$ Pfd. Glaubersalz und $1/_8$ Pfd. Schwefelsäure auf 10 Pfd. Wolle. Auch hier kann man Patentviolett oder besser den wohlfeileren Indigcarmin zum Dunkelmachen und Nüanciren anwenden. Die Baumwolle muss, wie für alle Anilinfarben, gebeizt werden, am besten mit Gerbsäure. Man schmackirt also die baumwollene Waare mit 3 Pfd. Schmack auf 10 Pfd. oder beizt sie in einer Auflösung von $1/_4$ Pfd. gutem Tannin. Nach dem Beizen wird wie gewöhnlich abgewunden und die Baumwolle auf ein kaltes Bad von reinem Cannell gestellt. Das Cannell wird aus einem bei der Fabrication des Fuchsins sich ergebenden Producte dargestellt und ist im Wesentlichen das zweifach saure Salz des Chrysotoluidins. Diese Basis entsteht in ähnlicher Weise aus dem Toluidin durch Entziehung von Wasserstoff, wie die Basis des Fuchsins aus dem Gemische von Anilin und Toluidin. Die Zusammensetzung des Chrysotoluidins entspricht der Formel, $\Theta_{42}H_{21}N_3$. Sie entsteht aus dem Toluidin nach folgender Gleichung:

$$3(\Theta_{14}H_7)H_2N - 6H = (\Theta_{14}H_7)_3N_3.$$

3 At. Tolidin — Chrysotoluidin.

Der Farbstoff ist also seiner Constitution nach dem Fuchsin ganz ähnlich. Die freie Basis ist in Wasser unlöslich und kann daher aus den wässrigen Lösungen der Salze durch ein Alkali als ein hellgelber Niederschlag gefällt werden. In Alkohol ist das Chrysotoluidin dagegen leicht löslich und es kann in dieser Lösung ohne Weiteres zum Färben verwendet werden, während bekanntlich Rosanilin und seine Derivate nur als neutrale Salze gefärbt erscheinen. Die neutralen Salze des Chrysotoluidins lösen sich selbst in kochendem Wasser nur schwer und zersetzen sich dabei in unlösliche basische und lösliche saure Salze. Leicht löslich sind dagegen die sauren Salze. Die Lösungen derselben geben blassgelbe Färbungen mit bräunlichem Stiche, während das freie Chrysotoluidin rein gelbe Töne giebt. Die gleiche Farbe erhält man beim Färben mit den sauren Salzen, wenn man der Flotte etwas Alkali zugiebt. Das Cannell wird zur Zeit nur von Knosp in Stuttgart fabricirt und kostet per Pfd. $2^1/_3$ Thlr. (Reimann's Färberztg. d. Pharm. Centralh. **14**. 289.)

Rob. Hunt und **Burkart**, *Zinn- und Kupfererzbeförderung* in Grossbritannien, verglichen mit der gleichen Production im Preussischen Staate. *Eisen- und Steinkohlenproduction*. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 241. 272.)

Laufende Nr.	Gegenstand der Gewinnung.	In Grossbritannien. Menge der Gewinnung. Ctr. (à 50 K.)	In Grossbritannien. Werth der Gewinnung. Thlr.	In Preussen. Menge der Gewinnung.	In Preussen. Werth der Gewinnung.
1	Eisenerze *	332107823	51137147	58405492	8479141
2	Zinnerze	330647	6872227	—	—
3	Kupfererze	1973661	2580787	4280289	1789171
4	Bleierze	1909359	7705133	1845535	4891449
5	Zinkerze	360416	375533	6613938	1760983
6	Wolfram und wolframsaures Natron	406	1520	—	—
7	Manganerze	112735	153053	252823	154708
8	Wismutherze	2	93	—	—
9	Nickel-, Kobalt- und Antimonerze **	102	1453	699	9570
10	Silbererze	102	2807	368	54260
11	Quecksilbererze	—	—	140	63
12	Arsenikerze ***	84287	103460	8900	4450
13	Eisenkiese und andere Vitriolerze	1259291	433247	2366689	457875
14	Alaunerze	—	—	343846	12238
15	Steinkohlen	2384593209	234704053	519340875	60914635
16	Braunkohlen	—	—	137524902	6965931
17	Koprolithe bez. Phosphorit †	741680	340000	677393	279034
18	Schwer- und Flussspath	113060	23767	77301	9536
	Theilsumme der in beiden Ländern in Ansatz gebrachten Gewinnungen	2723586810	304434280	731739140	85783039
19	Eisenocker und andere Ocker	14163	9306	—	—
20	Feine und feuerfeste Thone (zum Theil nach (Schätzung)	25501600	3166667	—	—
21	Sonstige erdige Mineralien †† (n. Schätzung)	Verschiedene Gewichte.	4000000	—	—
22	Dachschiefer †††	—	—	Verschied. Maasse.	376709
	Theilsumme der nur in einen der beiden Länder in Ansatz gebrachten Gewinnungen	25515763	7175973	—	376709
	Hauptsumme der Bergwerks-Producte	2749102573	311610253	731739140	86159748

(B. und Hüttenm.-Ztg. 32. 300.)

* In den eingegangenen Förderungs-Uebersichten war nicht überall ausgesprochen, ob der aufgeführte Eisenstein roh oder geröstet sei. Das wirkliche Förderquantum dürfte daher grösser als das angegebene sein.

** Hierunter sind in Grossbritannien 40 Ctr. Nickelerze im Werthe von 653 Thlrn., und 60 Ctr. Kobalterze im Werthe von 800 Thlrn., in Preussen 123 Ctr. Nickelerze mit 3567 Thlrn., 361 Ctr. Kobalterze mit 5671 Thlrn, und 215 Ctr. Antimonerze mit 332 Thlrn. einbegriffen.

*** Hunt führt hierunter den auf 16 Zinnerzgruben in Cornwall und Devonshire gewonnenen Arsenik auf und bemerkt, dass auf den Zinnhütten Arsenik gewonnen werde, dessen Gewicht aber bei mangelnder Angabe desselben nicht aufgeführt werden könne.

† Für Grossbritannien sind hierunter nur Koprolithen, für Preussen nur Phosphorite aufgeführt.

†† Es ist auch für das Jahr 1871, ebenso wie für die Vorjahre, nicht angegeben worden, welche Gegenstände in dem nicht unbedeutenden Werthe von 4000000 Thlrn. eingeschlossen sind.

††† Die sehr bedeutende Dachschiefer-Gewinnung Grossbritanniens, welche den Werth von mehr als 12000000 Thlrn. jährlich erreichen dürfte, ist, wegen Mangel an zuverlässigen Angaben über deren Höhe nicht aufgeführt. Durch Aufnahme des Werthes der Dachschiefer-Gewinnung, welcher für Preussen Berücksichtigung gefunden hat, würde sich der Werth der Bergwerks-Production Grossbritanniens daher noch höher berechnen. Dagegen würde dieser Werth sich auch für Preussen nicht unbedeutend steigern, wenn man, wie für Grossbritannien geschehen ist, die Gewinnung von Ocker und von feinen, feuerfesten Thonen, sowie von Pfeifen- und Töpfertonen unter die Bergwerks-Production aufnehmen würde, welches bei Preussen unterblieben ist.

Ueber die Einwirkung von trisulphocarbonsaurem u. sulphocarbaminsaurem Ammoniak auf Aldehyde und Aceton,

von

E. Mulder.

Trisulphocarbonsaures Ammoniak und Aceton. Bei Einwirkung von Ammoniak auf Aceton entsteht nach Städeler Acetonin, $C_9H_{18}N_2$. Vf. sättigte Aceton mit trocknem Ammoniak und fügte nach mehrtägigem Erhitzen Oxalsäure hinzu, wodurch er das salzsaure Salz in der Base erhielt. Da das Acetonin nach Städeler wenig stabil ist, so versuchte Vf. die Einwirkung des Acetons auf Ammoniaksalze und erhielt unter Anwendung von trisulphocarbons. Ammoniak, ($CS,2HS,2NH_3$), *trisulphocarbons. Acetonin* nach der Gleichung:

$$CS_2,2HS,2NH_3 + 3C_3H_6O = 3H_2O + CS,2HS,C_9H_{18}N_2.$$

Dieser Körper ist sehr wenig stabil. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt er ein wenig H_2S und CS_2, namentlich beim Feinreiben, beim Aufbewahren nimmt daher der Gehalt an Kohlenstoff ab. Beim Behandeln mit Salzsäure geht er in *salzsaures Acetonin* über, nach:

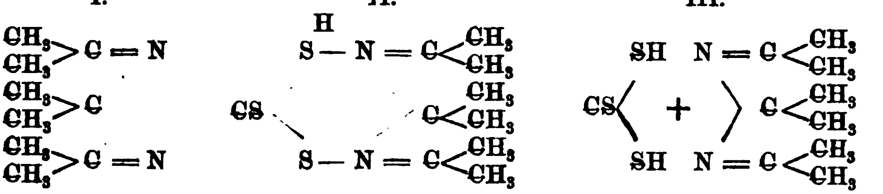
$$CS,2HS,C_9H_{18}N_2 + 2HCl = CS_2 + H_2S + C_9H_{18}N_2,2HCl.$$

Letzteres Salz krystallisirt in Prismen, ist zerfliesslich und giebt $PtCl_4$, eine in Alkohol sehr auflösliche Verbindung. Entsprechend wurde das *oxalsaure Acetonin* durch Behandlung des trisulphocarbons. Acetonins mit Oxalsäure erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in schönen Prismen. Die *freie Base* erhielt man durch Zersetzen des salzs. Salzes mit Kalilauge. Sie ist sehr wenig stabil. Aus seiner Bildungsweise nach

$$3(CH_3,CO,CH_3) + 2NH_3 = 3H_2O + 6CH_3,C_3H_2$$

ergiebt sich die Structurformel des Acetonins I. Man muss annehmen, dass die Kohlenstoffatome unter einander nicht in directer Verbindung stehen, weil Acetonin so wenig stabil ist. Das trisulphocarbamins. Acetonin ist dann II oder bestehend aus zwei Molekülen III.

I. II. III.



Sulphocarbaminsaures Ammoniak u. Aceton. Beide reagiren nach der Gleichung

$$2(NH_2,CS,HS,NH_3) + 3C_3H_6O = (NH_2,CS,HS)_2,C_9H_{18}N_2 + 3H_2O$$

auf einander, geben also sulphocarbaminsaures Acetonin, $(NH_2,CS,HS)_2,C_9H_{18}N_2 + 3H_2O$. Auch dieser Körper ist sehr wenig stabil und verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff; wird durch Oxalsäure zerstört.

Sulphocarbaminsaures Ammoniak u. Aldehyd. Beide wirken nach der Gleichung

$$NH_2,CS,HS,NH_3 + 2C_2H_4O = NH_2,CS,SN(C_2H_4)_2 + 2H_2O$$

auf einander ein, geben also *Carbothialdin*, $NH_2,CS,SN(C_2H_4)_2$, welches demnach sulphocarbaminsaures Diäthylidenammonium, $NH_2-CS-S-N<{CH-CH_3 \atop CH-CH_3}$, ist.

Es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Liebig und Redtenbacher durch Einwirkung von Aldehydammoniak auf Schwefelkohlenstoff erhaltenen Körper $C_5H_{10}N_2S_2$ überein: Farblose Krystalle, unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, sehr auflöslich in warmem Alkohol, giebt in alkoholischer Lösung mit NO_3Ag einen gelben Niederschlag, der bald roth, grün und endlich schwarz wird; mit SO_4Cu entsteht ein gelber Niederschlag (Liebig und Redtenbacher geben für Carbothialdin an,

dass der Niederschlag grün sei); mit $HgCl_2$ entsteht ein Anfangs gelber und gallertartiger, durch mehr $HgCl_2$ farbloser und krystallinischer Niederschlag; salpetersaures Uranoxyd giebt eine rothe Färbung. Diese Reactionen stimmen überein mit Sulphocarbaminsäure. Nach LIEBIG und R. ist Carbothialdin eine Art Base. Wirklich ist es auflöslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure (Ammoniak präcipitirt wieder Carbothialdin). Beim Stehen der Auflösung setzen sich farblose Körper ab, welche Salzsäure und Schwefelsäure enthalten, unauflöslich sind in Alkohol und durch Wasser zersetzt werden. Die Auflösung in Salzsäure wird gefällt durch $PtCl_4$; das gelbliche Präcipitat ist jedoch zur Analyse zu wenig beständig. Was die Entstehung von Carbothialdin aus sulphocarbamins. Ammoniak und Aldehyd betrifft, so fügt Vf. noch hinzu, dass es sich bildet beim Schütteln einer alkoholischen Auflösung von Aldehyd mit sulphocarbamins. Ammoniak (wobei dieses Salz Anfangs aufgelöst wird), wie mit einer wässrigen Auflösung von Aldehyd. Das rohe Destillat von Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure über $CaCl_2$ destillirt, giebt auch leicht Carbothialdin: dies ist jedoch nicht der Fall, wenn das rohe Destillat nicht über $CaCl_2$ destillirt wurde. Ist Salzsäure vorhanden, so bildet sich kein Carbothialdin; Essigsäure hindert die Reaction nicht.

Sulphocarbaminsaures Ammoniak und Akrolein. Beide wirken energisch auf einander ein u. geben einen Körper von der Zusammensetzung $NH_2,CS,SN(C_3H_4)_2$, also *sulphocarbaminsaures Diallylidenammonium:* farblos, scheinbar amorph, unauflöslich in Wasser und Alkohol.

Sulphocarbaminsaures Ammoniak und Valeral. Eine alkoholische Auflösung von Valeral wirkt auf sulphocarbamins. Ammoniak ein. Die Verbindung bleibt jedoch in Auflösung und wird durch Wasser daraus präcipitirt in Form eines farblosen flockigen Niederschlages, der krystallinisch wird u. nach dem Trocknen im Vacuum eine glänzende Masse bildet. Sie ist, wie die früher genannten Körper, wenig stabil, und da sie in Alkohol auflöslich ist, konnte die Verbindung nicht rein erhalten werden (der Kohlenstoff wurde bei vielen Analysen nahezu 1 p. c. niedriger gefunden als die Formel, $NH_2,CS,SN[C_5H_{10}]_2$, verlangt).

Sulphocarbaminsaures Ammonik und Benzaldehyd. Beide geben mit einander farblose, sternförmig gruppirte Krystalle. Ist die Reaction die nämliche, wie beim sulphocarbamins. Ammoniak und Aldehyd, so sollte der Körper gebildet werden nach:

$$NH_2,CS,HS,NH_3 + 2C_7H_6O = NH_2,CS,SN(C_7H_6)_2 + 2H_2O,$$

wäre also *sulphocarbaminsaures Dibenzylidenammonium.* In der That stimmt er in allen seinen Eigenschaften überein mit dem Körper, welchen QUADRAT aus Schwefelkohlenstoff, Benzaldehyd und wässrigem Ammoniak erhielt.

Trisulphocarbonsaures Ammoniak und Aldehyde. Bei Einwirkung von Benzaldehyd, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak kann ein gelber harziger Körper entstehen (QUADRAT). Blos einmal hat Vf. diesen Körper erhalten bei Einwirkung von Benzaldehyd auf trisulphocarbons. Ammoniak; später gelang es nicht mehr, es bildete sich immer der Körper von QUADRAT. Trisulphocarbonsaures Ammoniak und Aldehyd geben Carbothialdin, also wird $CS,2HS,2NH_3$ durch Benzaldehyd und Aethaldehyd leicht umgesetzt in NH_2,CS,HS,NH_3, welches Salz dann auf diese Aldehyde einwirkt.

Oxysulphocarbaminsaures Ammoniak, Benzaldehyd und Aceton. Leitet man COS durch Alkohol, welcher theilweise durch Ammoniak gesättigt ist, so scheidet sich ein farbloser Körper ab. Dieser ist auflöslich in Wasser, giebt mit essigsaurem Blei einen farblosen gallertartigen Niederschlag, der nach Verlauf einiger Zeit schwarz wird. Mit Ferridchlorid entsteht Anfangs eine roth gefärbte Flüssigkeit, bei Zufügung eines Ueberschusses ein blassrother Niederschlag unter Gasentwicklung. Bariumchlorid giebt erst beim Erwärmen einen Niederschlag. Salpetersaures Uranoxyd giebt einen blassgelben Niederschlag, auflöslich in einem Ueberschusse des Uransalzes. Schwefelsaures Kupfer giebt einen farblosen Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird. Setzt man zu einer conc. wässrigen Auflösung, selbst unter Abkühlung, Salzs. so wird der Körper unter Gasentwicklung zersetzt. Der Körper ist NH_2,CS,HO,NH_3 oder NH_2,CO,HS,NH_3; da er leicht übergeht in $CNSH,NH_3$, so ist die wahrscheinliche Formel NH_2,CS,HO,NH_3. — Leitet man COS in den Alkohol, welcher theilweise mit $H_2S,2NH_3(=[NH_4]_2S)$ gesättigt ist, und kühlt ab, so setzt sich ein

nahezu farbloser Körper ab, der bei gewöhnlicher Temperatur H_2S entwickelt. Offenbar entsteht ein Körper $COS,(NH_4)_2S$, der also zersetzt wird:

$$COS(NH_4)_2S = H_2S + NH_2,CS,HO,NH_3.$$

Oxysulphocarbaminsaures Ammoniak verhält sich gegenüber Aldehyd wie sulphocarbaminsaures Ammoniak, in so weit nämlich diese Körper leicht auf einander einwirken unter Bildung einer festen, wenig gefärbten Masse, welche in Wasser unauflöslich ist. Die Verbindung ist sehr wenig stabil. Anfangs wurde 65,1 p. c. Kohlenstoff gefunden, nach einigen Tagen war der Kohlenstoff gestiegen auf 69 p. c.; die die Formel, $NH_2,CS,ON(C_7H_6)_2$, fordert 66,6 p. c. Erhitzt man mit Alkohol und filtrirt, so setzt sich aus dem Filtrat ein farbloser krystallinischer Körper ab, der mit Salzsäure nicht zersetzt wird, also kein Hydrobenzamid ist. Aceton wirkt auf oxysulphocarbamins. Ammoniak nicht ein.

Carbaminsaures Ammoniak, Benzaldehyd und Aceton. Benzaldehyd giebt mit carbaminsaurem Ammoniak eine feste Masse, $NH_2CO,ON(C_7H_6)_2$, welche beim Erhitzen mit Wasser unter Gasentwicklung und Freiwerden von Benzaldehyd zersetzt wird. Beim Erhitzen mit Alkohol und Filtration setzen sich Krystalle von *Hydrobenzamid* ab. Aceton wirkt auf carbaminsaures Ammoniak nicht ein. Auch hieraus folgt, dass der Schwefel in NH_2,CS,HS,NH_3 (und wohl der Schwefel von HS) die Desoxydation der Ketone befördert.

Sulphocarbamins. Ammoniak u. essigsaures Aethyl. Die Reaction könnte sein:

$$NH_2,CS,HS,NH_3 + CH_3,CO,C_2H_5O = C_2H_5,HO + NH_2,CS,HS,NH_2,CO,CH_3,$$

jedoch findet Decomposition statt (so auch mit sulphocarbaminsaurem Ammoniak und Oxaläther), Schwefelwasserstoff wird allmälig frei, und Schwefel wird in nadelförmigen Krystallen, welche aus Octaëdern bestehen, abgesetzt. (Ann. Chem. Pharm. 168. 228.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Aufschwung der Stassfurter Kali-Industrie. Die Kali-Industrie zu Stassfurt und Leopoldshall benutzt als Rohstoff die mächtigen Lager von Mutterlaugensalzen — sogen. Abraumsalzen oder bunten bitteren Salzen — welche, das Hangende der dortigen Steinsalzlager bildend, einem ähnlichen natürlichen Processe ihre Entstehung verdanken, wie derjenige ist, nach welchem Hermann und Balard die Mutterlaugensalze aus den Soolquellen und Seewassersalinen auf künstlichem Wege herstellten.

Hauptbestandtheile der Abraumsalze sind der Carnallit (wasserhaltiges Chlorkalium-Chlormagnesium) und der Kieserit (wasserhaltige schwefelsaure Magnesia), welche mit Schichten von mehr oder weniger reinem Steinsalze wechsellagern. Daneben finden sich noch als secundäre Bildungen Kainit (wasserhaltige schwefelsaure Kali-Magnesia mit Chlormagnesium) und Sylvin (Chlorkalium), ersterer in mächtigen bauwürdigen Lagen, letzterer in einzelnen Drusen u. Linsen. Endlich finden sich, durch das ganze Lager vertheilt, Boracit (saure borsaure Magnesia mit Chlormagnesium), Tachhydrit (gewässertes Chlorcalcium-Chlormagnesium), Anhydrit (wasserfreier schwefelsaurer Kalk) und Astrakamit (gewässertes schwefelsaures Natron mit schwefelsaurer Magnesia). Carnallit, Kainit und Tachhydrit enthalten geringe Mengen von Bromverbindungen. Im Jahre 1860 wurden die Abraumsalze auf dem preussischen Bergwerke zuerst bergmännisch aufgeschlossen, nachdem ihr Vorkommen und ihre Mächtigkeit schon bei dem 1857 beendigten Abteufen der Schächte festgestellt war. 1861 wurde von Dr. Frank die erste Fabrik für die Verarbeitung der Abraumsalze auf Chlorkalium, Kali-Dungmittel etc. begründet, und es wurden in diesem Jahre 47233 Ctr. befördert. 1862 trat das herzoglich-anhaltische Salzwerk Leopoldshall ebenfalls in Betrieb, und es wurden die auf beiden Salzwerken geförderten 408000 Ctr. Kali-Rohsalze bereits in vier Fabriken verarbeitet.

1863	wurden	in	11	Fabriken	verarbeitet	1,288000 Ctr.
1864	„	„	19	„	„	2,775000 „
1865	„	„	16	„	„	1,900000 „
1866	„	„	16	„	„	3,452000 „
1867	„	„	16	„	„	3,350000 „
1868	„	„	18	„	„	4,033000 „
1869	„	„	20	„	„	4,600000 „

1870	wurden in	21	Fabriken	verarbeitet	6,244000	Ctr.
1871	„ „	25	„	„	8,064000	„
1872	„ „	33	„	„	10,284000	„

Die Stassfurter und Leopoldshaller Kalium-Industrie beschäftigt zur Zeit mit Ausnahme der in den Salzbergwerken arbeitenden ca. 1100 Bergleute durchschnittlich 3000 Arbeiter. Daneben arbeiten in den Fabriken Dampfmaschinen von zusammen ca. 1500 Pferdestärken, für deren Betrieb 120 Dampfkessel dienen, die zugleich den für Laugapparate etc. nöthigen Kochdampf liefern. Stassfurt und Leopoldshall, welche 1861 ca. 2700 Einwohner hatten, zählen jetzt 12000 Einwohner.

Hauptfabricationsartikel sind:

Chlorkalium von 98, 95, 90 und 80 p. c. Gehalt für die Darstellung von Salpeter, schwefels. Kali, Pottasche, Alaun etc. Jetzige Jahresproduction etwa 1,000000 Ctr. Kali-Dungmittel in verschiedenen Concentrationen und Mischungen mit schwefelsaurer Magnesia und Kochsalz. Production ca. 1,250000 Ctr. Schwefelsaures Kali und Pottasche, ca. 50000 Ctr. Schwefelsaure Magnesia, roh und krystallisirt. Kieserit in Blöcken und Bittersalz, ca. 250000 Ctr. Chlormagnesium, krystallisirt und geschmolzen, ca. 130000 Ctr. Glaubersalz, krystallisirt und calcinirt, gewonnen durch Umsetzung der schwefelsauren Magnesia mit Chlornatrium bei Frostkälte, ca. 150000 Ctr. Borsäure aus Boracit, ca. 400 Ctr. Brom, ca. 700 Ctr. Beim Beginne der Stassfurter Fabrication betrug der Preis des Chlorkaliums 7—8 Thlr. pro Ctr., jetzt $2^3/_4$ bis 3 Thlr. Die Fabrication der Kali-Dungmittel ist überhaupt erst durch die Stassfurter Industrie geschaffen.

Die rohe schwefelsaure Magnesia (Kieserit mit 55 bis 60 p c. wasserfreier schwefelsaurer Magnesia) wird jetzt mit 5 Sgr. pro Ctr. geliefert. Brom, welches bis 1865, wo seine Gewinnung von Frank in Stassfurt aufgenommen wurde, ausschliesslich für wissenschaftliche Zwecke verwendet worden war und 16 bis 17 Thlr. per Kilogrm. kostete, ist jetzt ein der Medicin und der grossen Technik zugänglicher Artikel geworden und kostet, obgleich seine Darstellung bisher noch immer in Einer Hand ist. nur noch 3 bis $3^1/_2$ Thlr. per Kilogrm. Von der Gesammtproduction der Stassfurter Industrie werden ca. 70 p. c. exportirt, namentlich nach England, Frankreich, Belgien, den Ver. Staaten etc., während etwa 30 p. c. im Inlande weitere Verwendung und Verarbeitung finden.

Ausser bei Stassfurt-Leopoldshall hat man bisher technisch verwerthbare mineralische Kalisalze nur noch an einem einzigen anderen Fundorte angetroffen, nämlich bei Kalucz in Galizien. Die dortigen Lager werden indessen, obwohl Rose schon in den 50er Jahren auf das Vorkommen von Sylvin aufmerksam gemacht hat, erst seit 1869 industriell ausgebeutet. In Kalucz finden sich besonders reiche und mächtige Lager von Sylvin und Kainit, während die wahrscheinlich tiefer liegenden Carnallitschichten bisher noch nicht aufgeschlossen sind*. (Aus der Einleitung zu Gruppe III des deutschen Kataloges für d. Wien. Ausstellung durch Pol. C.-Bl. **27**. 922.)

* Von verschiedenen Seiten wird mitgetheilt, dass die Lager zu Kalucz nur sehr wenig Kalisalze enthalten, und dass die zur Ausbeutung derselben gebildete Gesellschaft sich in Kurzem werde auflösen müssen. (Der Berggeist, 1873. Nr. 38.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 40. Chemisches Central-Blatt. 1. October 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist $1\frac{1}{3}$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Langethal, *Organismus in der Natur.* (Arch. Pharm. [3] **3.** 146.)

G. Recknagel, Ueber *Temperatur und Temperaturmaass.* Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6.** 275.)

K. W. Knochenhauer, Ueber den *Nebenstrom.* (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6.** 302.)

Alfr. M. Mayer, Ueber die *Wirkung der Magnetisirung* bei Veränderung der Dimensionen der Eisen- und Stahlbarren und bei Zunahme der inneren Höhlung eiserner cylindrischer Röhren. (Philos. Mag. [4] **46.** 177.)

A. Kurz, Ueber die *thermische und mechanische Ausdehnung fester Körper.* (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6.** 314.)

Henry Morton u. Harr. Bolton, Untersuchungen über die *Fluorescenz- und Absorptionsspectren der Uransalze.* (Chem. N. **28.** 113.)

K. L. Bauer, Bemerkung über das *Füllen von Gefässen mit sehr enger Röhre,* insbesondere des Cartesianischen Tauchers. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6.** 332.)

C. Bohm, Auffallende *Regelmässigkeit bei einem Sternschnuppenfall.* (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6.** 335.)

3. Anorganische Chemie.

F. Kohlrausch, Ueber das *elektro-chemische Aequivalent des Silbers.* (Pogg. Ann. **149.** 170.)

Gélis, Ueber die Einwirkung des *Schwefels auf Arsen.* (Ann. Chim. Phys. [4] **30.** 114; C.-Bl. 1873. 465.)

Wolc. Gibbs, Ueber *6-atomige Kobaltverbindungen.* (Sill. Amer. Journ. [3] **6.** 116.)

C. Göpner, Ueber das *Wesen des Bleichkalkes.* Der bisherigen von den meisten Chemikern angenommenen Ansicht gemäss ist der Bleichkalk eine Mischung aus äquivalenten Mengen von unterchlorigsaurem Calcium mit Chlorcalcium, welche gleichzeitig durch die Einwirkung des Chlors auf das Kalkhydrat entstehen, ähnlich wie in den bleichenden Verbindungen der Alkalien. Bei der Zersetzung durch Minerals. erklärt man das Auftreten des Chlors als eine secundäre Wirkung der gleichzeitig frei werdenden Chlorwasserstoffsäure (aus dem Chlorcalcium) und unterchlorigen Säure. Die von dem Vf. in dem chemisch-technischen Laboratorium des Collegium Carolinum zu Braunschweig angestellten Versuche haben diese Ansicht indess als unhaltbar erwiesen. Vielmehr ergiebt sich aus denselben, dass der bleichenden Verbindung des Chlorkalkes die empirische Formel, $CaOCl_2$, zukommt. Diese Verbindung entsteht durch einfache Addition des Chlors zum Kalk und das Vorhandensein des Chlorcalciums im Chlorkalke ist dieser Einwirkung nicht zuzuschreiben. Seine Entstehung hängt mit der Bildung der bleichenden Verbindung gar nicht zusammen, sondern hat andere Ursachen, wie sich sogleich ergeben wird. Diese Thatsachen

wurden durch folgende Versuche festgestellt. Zunächst liess man Chlor auf reinen kohlens. Kalk einwirken und fand, dass bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit (absolut trockne Substanzen wirken nicht auf einander ein) folgende Reaction eintritt:

$$CaCO_3 + 4\,Cl = Cl_2Ca + Cl_2O + CO_2.$$

Die Kohlensäure wird also ausgetrieben und gleiche Antheile Chlor treten an den Sauerstoff und das Calcium. Anders verhält sich reiner Kalk, welcher, wenn er kohlensäurefrei ist, mit aus Braunstein und Salzsäure entwickeltem Chlor weit geringere Mengen Chlorcalcium giebt. Die Versuche erwiesen, dass die Entstehung desselben nur der Mitwirkung von Kohlensäure zuzuschreiben ist, welche entweder in dem unvollständig gebrannten Kalke noch vorhanden war, od. sich aus den im Braunstein enthaltenen Carbonaten mit dem Chlor und zwar gleich Anfangs entwickelte. Letztere wird von dem Kalkhydrat absorbirt und erleidet dann die durch die obige Gleichung angegebene Zersetzung. Eine andere Ursache für das Entstehen des Chlorcalciums ist durch die bei der Chlorbereitung immer mit entweichende Salzsäure gegeben, welche sich mit dem Kalkhydrat direct in Chlorcalcium umsetzt. In der That zeigte sich, dass, wenn man für möglichste Beseitigung dieser Salzsäure Sorge trug, der Gehalt an Chlorcalcium in dem Producte auf ein Minimum herabsank. Der käufliche Bleichkalk verdankt also das Vorhandensein einer verhältnissmässig grossen Menge von Chlorcalcium den genannten Umständen, welche, da man für die Beseitigung der Salzsäure aus dem Chlor in der Praxis bekanntlich keine besonderen Vorkehrungen trifft, hier besonders günstig wirken. Dass trotz der Einwirkung der Salzsäure in dem käuflichen Producte immerhin noch grosse Mengen von Kalkhydrat vorhanden sind, ist dadurch zu erklären, dass das zuerst entstandene Chlorcalcium, welches nicht das genügende Wasser zu seiner Lösung findet, Krusten bildet und dadurch einen grösseren Theil des Kalkes gänzlich vor dem Angriff schützt. Auch diese Thatsache wurde durch sorgfältig ausgeführte Versuche festgestellt. Hiernach ist die bleichende Verbindung des Chlorkalkes nicht die unterchlorige Säure, und das Vorhandensein von Chlorcalcium ist ganz unwesentlich und zufällig. Wenn man bisher dennoch das Vorhandensein der unterchlorigen Säure direct dadurch hat darthun wollen, dass der mit verdünnten Mineralsäuren behandelte Chlorkalk ein Destillat giebt, in welchem freie unterchlorige Säure nachzuweisen ist, so kann dies nur auf Beobachtungsfehlern beruhen. Denn Vf. hat unter solchen Umständen, wenn die Versuche mit der gehörigen Sorgfalt ausgeführt werden, immer nur freies Chlor und keine unterchlorige Säure erhalten. Dieser Nachweis gelang ihm durch Anwendung einer (noch nicht veröffentlichten) Methode von Wolters, nach welcher man Chlor und unterchlorige Säure durch ihr Verhalten zu Quecksilber unterscheidet. Quecksilber mit Chlorwasser geschüttelt giebt nämlich nur Quecksilberchlorür, mit unterchloriger Säure dagegen eine Quecksilberverbindung, die zugleich Chlor und Sauerstoff enthält, krystallinisch, von brauner Farbe u. unlöslich in Wasser ist, während sich in der Flüssigkeit geringe Mengen von Quecksilberchlorid lösen. Wie mit Mineralsäuren, so giebt der Chlorkalk auch mit Kohlensäure keine unterchlorige Säure, sondern immer nur Chlor, dagegen findet man in einer filtrirten Lösung von Bleichkalk nach der Behandlung derselben mit Kohlensäure bis zur Wiederauflösung des Anfangs entstandenen Kalkcarbonates und darauf folgende Erhitzung zur Abscheidung desselben nachweisbare Mengen von unterchloriger Säure. Diese letztere beträgt um so mehr, je länger man Kohlensäure eingeleitet hatte, überhaupt tritt ihre Bildung nicht im Anfange, sondern erst mit dem weiteren Verlaufe der Behandlung mit Kohlens. auf. Dieser Umstand deutet auf eine secundäre Entstehungsursache hin, wie sie sich denn auch in der Einwirkung des frei werdenden, in der Flüssigkeit gelöst bleibenden Chlors auf den gefällten kohlens. Kalk herausstellte. Wenn hiernach der Chlorkalk keinen unterchlorigsauren Kalk enthält, so kann das Auftreten des freien Chlors durch Einwirkung von Mineralsäuren nicht in der üblichen Weise erklärt werden (gegenseitige Einwirkung der freiwerdenden unterchlorigen Säure und Chlorwasserstoffsäure), sondern wird vielmehr durch die Formeln:

$$CaOCl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ca + Cl +_2 OH_2 \text{ und}$$
$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2 \text{ etc.}$$

ausgedrückt. Unerklärt bleibt hiernach nur noch der eigenthümliche Geruch, welchen der Bleichkalk unter dem Einflusse der Luft zeigt und welcher durchaus nicht mit dem Chlorgeruch zu vergleichen ist. Nachdem man eine Zeit lang vergebens nach der Ursache dieser widersprechenden Erscheinung gesucht hatte, entdeckte man dieselbe in einem sehr nahe liegenden Umstande. Es kommt nämlich oft bei stark riechenden Substanzen vor, dass ihr Geruch durch Verdünnung mit Luft etc. nicht blos nach Maassgabe der Verdünnung abgeschwächt, sondern specifisch verändert erscheint. Dies ist in der That und zwar in auffallender Weise mit dem Chlor der Fall. Davon kann man sich leicht durch folgenden Versuch überzeugen: man lässt in ein grösseres Glasgefäss mit eingeriebenem Stöpsel einen Tropfen Chlorwasser fallen, setzt den Stöpsel sofort wieder fest auf und wartet einige Zeit, bis das Chlor des Wassertropfens in das verhältnissmässig grosse Luftvolum (etwa 2 Lit.) diffundirt ist. Oeffnet man jetzt den Stöpsel, so ist der Geruch der Flasche genau der des

Bleichkalkes. Sein specifischer Geruch beruht also lediglich auf der Schwerzersetzbarkeit des Bleichkalkes durch Kohlensäure, wodurch langsam kleine Mengen von Chlor in die umgebende Luft verbreitet werden.

Indem sich Vf. mit Aufstellung der empirischen Formel $CaOCl_2$ für die bleichende Verbindung des Chlorkalkes begnügt, und von der Aufstellung einer rationellen Formel absieht, fügt er noch einige praktische Bemerkungen hinzu. Zunächst ist die Mitwirkung des Wassers bei der Darstellung des Chlorkalkes ganz wesentlich, da ganz trockenes Chlor auf ganz troknen Kalk gar nicht einwirkt. In der Praxis pflegt man den Kalk so zu löschen, dass er etwa 8 p. c. ungebundenes Wasser enthält. Diese Menge ist aber durchaus unzureichend, doch lässt sie sich nicht gut ohne anderweite Nachtheile erhöhen. Dagegen zeigte sich die Anwendung von mit Wasserdampf gesättigtem Chlor günstig. Ein 38 procentiger Bleichkalk nahm bei nochmaliger Behandlung mit Chlor, welches man durch warmes Wasser geleitet hatte, noch 2,2 p. c. Chlor auf und bei einem zweiten Versuche, bei welchem man Chlor durch Wasser von 60—70° leitete und unmittelbar auf Kalkhydrat einwirken liess, erhielt man ein Präparat mit 42,84 p. c. wirksamem Chlor. Doch bleibt auch hier das Resultat noch weit hinter der theoretischen Grenze zurück, welche bei der oben angenommenen Formel, $CaOCl_2$, 55,9 p. c. betragen würde. (Pol. J. **209**. 204.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

W. Hartenstein, Beitrag zur Frage über die *chemische Constitution einiger Glycerinderivate.* Vf. hat die von Pazschke (C.-Bl. 1870. 474) aus dem Epicyanhydrin durch Einwirkung von Schwefelsäure gewonnene Carbonsäure, *Epihydrincarbonsäure* von Neuem untersucht. Diese Säure leitet sich von dem Epichlorhydrin durch Vertretung des Chlors durch die Atomgruppe $COOH$ ab. Zuerst wollte Vf. untersuchen, ob auch sie, wie das Epichlorhydrin selbst, Anlagerungsproducte mit Chlorwasserstoff (Dichlorhydrin), Chloracetyl (Acetodichlorhydrin) und saurem schwefels. Natron (chlormethyloisäthions. Natron) gäbe, welche den genannten Verbindungen entsprechen. Er stellte sich die Epihydrincarbonsäure nicht wie Pazschke durch Behandlung mit Schwefelsäure, sondern durch einfaches Kochen mit roher Salpetersäure dar u. erhielt sie in Form schöner langer concentrisch gruppirter Nadeln, welche alle von P. angegebenen Eigenschaften besassen. Die Anlagerungsversuche mit Chlorwasserstoff und Acetylchlorid ebenso wie mit saurem schwefligs. Natron ergaben ein negatives Resultat, indem in allen Fällen die Säure keine Verbindungen mit den genannten Körpern gab. Um nun über die Constitution der Epihydrincarbonsäure Aufschluss zu erhalten, wurde die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff versucht. Zinn und Salzsäure ebenso wie Natriumamalgam wirkten nicht ein. Jodwasserstoffsäure dagegen 6—7 Stunden lang mit der Säure auf 160° erhitzt, gab ein Reductionsproduct, welches sich als *normale Buttersäure* erwies. Dies gewährt Einblick in die Constitution des Epicyanhydrins und somit auch des Glycerins. Letzterem kommt nach Kolbe die Formel I zu, während die Mehrzahl der Chemiker dafür die Formel II annehmen. Der Kolbe'schen Ansicht gemäss ist das Epichlorhydrin III. der anderen Ansicht entsprechend IV. Nach I müsste dann die Epihydrincarbonsäure die Formel V, nach II dagegen VI, haben:

I.	II.	III.
$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3O \\ (HO)_2 \end{matrix}\right\} C$	$\begin{matrix} CH_2OH \\ CH\ OH \\ CH_2OH \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3O \\ Cl \end{matrix}\right\} C$
Glycerin (nach Kolbe).	Glycerin.	Epichlorhydrin (nach Kolbe).

IV.	V.	VI.
$\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2Cl \end{matrix} \rangle O$	$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3O \end{matrix}\right\} C\,COOH$	$\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2COOH \end{matrix} \rangle O$
Epichlorhydrin (nach Erlenmeyer).	Epihydrincarbons. (Kolbe's Ansicht entsprechend).	Epihydrincarbons.

Die Formel IV. für das Epichlorhydrin würde nach Erlenmeyer einem Aethylenoxyd entsprechen, in welchem 1 Wasserstoff durch Monochlormethyl vertreten ist. Da nun aus der Epihydrincarbons. durch Reduction mit Jodwasserstoff normale Buttersäure entsteht, so ist damit eine Bestätigung für die Wahrscheinlichkeit der Constitutionsformel IV für das Epichlorhydrin gegeben. Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Epihydrincyansäure würde dann nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2COOH \end{matrix}\!\!>\!O \;+ 4JH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2COOH \end{matrix} + H_2O + 4J$$

verlaufen. Wäre das Epichlorhydrin wie III constituirt, so müsste sich Isobuttersäure ergeben haben.

Um noch weitere Aufschlüsse über die Constitution des Epichlorhydrins zu erhalten, unterwarf Vf. Epihydrincarbonsäure dem Einflusse von Phosphorchlorid. Wenn nämlich das O-Atom des Epichlorhydrins die von den meisten Chemikern angenommene Stellung besitzt (vgl. IV), d. h. wenn es wirklich als Copula zweier schon mit einander verbundener Kohlenstoffatome dient, so müsste bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Epihydrincarbonsäure dieses O durch 2 Cl ersetzt werden, und es müsste sich eine Dichlorbuttersäure, resp. das Chlorid derselben bilden. Hätte dagegen das O-Atom im Epichlorhydrin eine andere Function, wäre es etwa, wie KOLBE meint, mit Wasserstoff verbunden als Hydroxylgruppe vorhanden, so würde dann die Epihydrincarbonsäure eine wirkliche Oxysäure sein (vgl. V), die dann bei der Behandlung mit Phosphorchlorid das Chlorid einer einfach gechlorten Säure liefern müsste. Die Versuche haben indess auf diese Frage keine entscheidende Antwort gegeben, da es nicht möglich war, das Reactionsproduct vollständig zu reinigen.

Vf. unterwarf ferner die Epihydrincarbonsäure der Destillation mit Kalk. Hierbei wurde das Auftreten eines Gases beobachtet, welches mit vorgelegter Salzsäure starke Nebel bildete, von derselben absorbirt wurde und damit eine eigenthümliche nach Campher riechende Verbindung gab. Dieses Verhalten deutet auf einen dem Aethylenoxyd analogen Körper und spricht für die Richtigkeit von IV und VI. Denn bei der Annahme der Formel IV für das Epichlorhydrin muss die davon abgeleitete Säure (VI) bei der Destillation mit Kalk unter Ersatz der Gruppe COOH durch H ein Aethylenoxyd von der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$$

liefern, d. h. ein Aethylenoxyd, in welchem 1 H durch Methyl ersetzt ist, also eines der isomeren Propylenoxyde. Das Ergebniss des Versuches bestätigt, wie gesagt, diese Annahme.

Als Ausgangspunkt weiterer Versuche diente dem Vf. nicht mehr die Pazschke'sche Säure, sondern das Dichlorhydrin

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH\,OH \\ CH_2Cl. \end{matrix}$$

Diesem suchte Vf. Wasser zu entziehen durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid. Er liess beide Körper in gleichen Molekülen auf einander einwirken und erhielt eine Verbindung, welche nach gehöriger Reinigung eine wasserhelle, leichtbewegliche, bei 109° siedende und angenehm süsslich, etwas stechend riechende Flüssigkeit darstellte. Dieselbe brannte mit heller, grün umsäumter, russender Flamme, war in Wasser fast unlöslich, dagegen in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. Spec. Gew. 1,233 bei 17,5°. Diese Eigenschaften sowie das gleich zu beschreibende Verhalten gegen Brom und Chlor charakterisiren den Körper als ein *Allylendichlorid* und seine Entstehung würde durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHHO \\ CH_2Cl \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2Cl \\ C \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

ausgedrückt sein. Das Allylendichlorid giebt bei der Behandlung mit Chlor resp. Brom Additionsproducte von der Formel $CH_2Cl—CCl_2—CH_2Cl$ resp. $CH_2Cl—CBr_2—CH_2Cl$, welche isomer mit dem von PFEIFFER u. FITTIG erhaltenen *Tetrachlorglycid* resp. mit dem von REBOUL durch Einwirkung von Brom auf Dichlorglycid erhaltenen Dichlordibromglycid sind. Durch dieses Verhalten charakterisirt sich das Allylendichlorid als eine ungesättigte Verbindung. — Durch Einwirkung von Natrium gelang es, dem Allylendichlorid die beiden Chloratome zu entziehen und ein Allylen zu erhalten, welches nach der angenommenen Formel für das Allylenchlorid die Constitution $CH_2—C—CH_2$ haben muss. Dementsprechend würde es, weil es durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthält, in ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag von Allylensilber hervorbringen können (vergl. CARSTANJEN C.-Bl. 1872. 52). In der That wurde dies durch den Versuch bestätigt. Denn als man das durch Einwirkung von Natrium erhaltene Gas durch ammoniakalische Silberlösung leitete, wurde nur eine ganz geringe Schwärzung, von der Reduction des Silbers herrührend, aber keine Fällung von Allylensilber beobachtet. Auch dies spricht also für die angenommenen Constitutionsformeln. — Mit Brom giebt das durch Einwirkung von Natriumamalgam erhaltene Allylen ein Additionsproduct, wahrscheinlich ein Allylentetrabromid. Schmelzp. 195°. (J. pr. Chem. [N.F.] 7. 295.)

H. Müller, Ueber *Metachlorphenol* und dessen *Nitroderivate*. Den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildeten die zwei isomeren Mononitrophenole, deren Darstellung und Eigen-

schaften bekannt sind. Beim Beginn der Untersuchung waren die Arbeiten von ARMSTRONG noch nicht bekannt. Jetzt, nachdem dieselben veröffentlicht sind, wird Vf. nur soviel anführen, als nöthig ist, um sie zu bestätigen, dabei aber auch einige neue Thatsachen beibringen. *Orthonitrochlorphenol*, $C_6H_4(NO_2)ClO$, dargestellt durch Einleiten von Chlor in Orthonitrophenol. Milchweisse, seideglänzende Nadeln, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, Schmelzp. 110—111°; identisch mit dem zuerst von FAUST aus dem bei 111° schmelzenden β-Chlordinitrophenol, durch Herausnehmen einer Nitrogruppe erhaltenen β-Chlornitrophenol. Das Bariumsalz krystallisirt mit $7H_2O$ in langen glänzenden dunkelbraunen Nadeln, leicht löslich in Wasser. Das Silbersalz wasserfrei, schwer löslich in heissem Wasser und daraus in kupferbraunen kurzen Nadeln krystallisirend. — *Orthonitrodichlorphenol*, $C_6H_3Cl_2NO_2O$. Zuerst von SEYFARTH dargestellt. Das Bariumsalz bildet, wie SEYFARTH angiebt, rothe Nadeln mit $4H_2O$, dagegen enthalten die gelben Nadeln, welche SEYFARTH beschreibt, nicht 4, sondern $8H_2O$. — *Orthochlornitrochlornitrophenol*, $C_6H_3(HO_2)Cl(NO_2)O$, erhalten durch Einwirkung von Salpeters. auf Orthonitrochlorphenol; krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Blättchen, aus Chloroform in regulären 6-seitigen Tafeln, die bei 111° schmelzen; identisch mit dem zuerst von FAUST und SAAME beschriebenen β-Chlordinitrophenol. Das *Bariumsalz* krystallisirt mit 9 bis $10H_2O$. Kurze gelbe Prismen. *Chlorphenol aus flüchtigem Nitrophenol.* Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr Vf. so wie SCHMITT (Ann. Chem. Pharm. 7. Suppl. 196) und erhielt ein zwischen 175—177° siedendes Product (SCHMITT 175—180), farbloses Oel, eigenthümlicher, unangenehmer und anhaftender Geruch. — *Chlordinitrophenol*, $C_6H_2Cl(NO_2)_2O$, durch Behandeln des vorigen mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. Irregulär 6-seitige Tafeln; Schmelzp. 111°; identisch mit dem zuerst von FAUST u. SAAME beschriebenen β-Chlordinitrophenol und dem vom Vf. durch Nitriren von Nitrochlorphenol erhaltenen Orthonitrochlornitrophenol. — *Metachlorphenol.* 500 Grm. reines krystallisirtes Phenol wurden geschmolzen und ohne abzukühlen soviel trocknes Chlor hineingeleitet, bis das Gewicht des Phenols um 200 Grm. zugenommen hatte; es sind dies einige Grm. Chlor mehr, als zur Bildung von Monochlorphenol nöthig ist. Das rohe Monochlorphenol stellte ein rothes nicht festwerdendes Oel dar; es wurde der Destillation unterworfen und destillirte zwischen 180—220° über; der zwischen 180 und 200° siedende Theil wurde für sich aufgefangen und wiederholt fractionirt: Es gelang nach oft wiederholten fractionirten Destillationen 50 Grm. eines Productes zu erhalten, das constant bei 175,5—177° siedete und sich als das gesuchte Monochlorphenol zu erkennen gab. Dieses Monochlorphenol ist eine ölige Flüssigkeit, die selbst bei — 15° nicht erstarrt. Es besitzt den unangenehmen, anhaftenden Geruch der gechlorten Phenole im Allgemeinen; überhaupt dieselben Eigenschaften wie das Chlorphenol, welches SCHMITT zuerst gefunden und Vf. oben beschrieben hat. Auch die Nitroproducte beider Chlorphenole sind identisch. Dies Chlorphenol enthält also das Chlor an derselben Stelle, an welcher im flüchtigen Nitrophenol die Nitrogruppe steht. Man vermuthete bis jetzt, dass die Nitrogruppe im flüchtigen Nitrophenol die Metastellung einnähme, ohne jemals einen Beweis dafür gehabt zu haben; diese Lücke ist hiermit ausgefüllt. Aetzkali wurde hierauf in wenig Wasser gelöst in einer grossen Silberschale eingekocht, etwa der vierte bis sechste Theil vom angewandten Aetzkali Chlorphenol hineingetragen und noch weiter eingekocht, bis das Gemisch anfing sich stark zu bräunen. Jetzt unterbrach man die Schmelzung, liess erkalten, löste den Inhalt der Silberschale in destillirtem Wasser, übersättigte mit verdünnter Schwefelsäure, liess die Lösung einige Tage stehen, filtrirte dann von dem ausgeschiedenen Harze ab und schüttelte das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Beim Abdestilliren des abgesonderten Aethers blieb ein brauner Rückstand; man nahm ihn in Wasser auf und fällte ihn mit Bleiessig. Der Bleiniederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen, unter Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt u. abfiltrirt, das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand durch Papier sublimirt. Es sublimirten weisse Täfelchen, die bei 106° schmolzen. Der Schmelzpunkt des reinen Brenzkatechins liegt allerdings bei 111—112°, allein alle anderen Eigenschaften sprechen dafür, dass das Sublimat *Brenzkatechin* sei. Hiermit ist der Uebergang des bei 175,5—177° siedenden Chlorphenols in Brenzkatechin und so die Metastellung dieses Chlorphenols bewiesen. Dieses *Metachlorphenol* wurde mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. behandelt, wodurch man zwei Nitroproducte erhielt, Metachlornitrophenol und Metachlororthonitrophenol. Das *Metachlornitrophenol*, $C_6H_4ClNO_2O$, ist neu. Es scheidet sich in weissen feinen Nadeln aus, ist in Chloroform leicht, in heissem Wasser schwer löslich und mit Wasserdämpfen sehr flüchtig. Es hat einen starken safranartigen Geruch und schmilzt bei 70°. Das Kaliumsalz krystallisirt in dunkelrothen, glänzenden, langen, platten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser. Das Calciumsalz krystallisirt mit $1H_2O$ in rothbraunen kurzen Prismen. Das Bariumsalz, ebenfalls mit $1H_2O$ krystallisirend, bildet kupferbraune kurze Blätter. Das Silbersalz, wasserfrei, erscheint in carmoisinrothen glänzenden Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind. *Metachlororthonitrophenol*, $C_6H_4ClNO_2O$, scheidet sich aus seiner Lösung in Wasser theils in milchweissen glänzenden Nadeln, theils als allmälig erstarrendes Oel aus. Es ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen und schmilzt bei 110—111°. Es ist identisch mit dem zuerst

von Faust aus dem bei 111° schmelzenden β-Chlordinitrophenol durch Herausnehmen einer Nitrogruppe erhaltenen β-Chlornitrophenol. Später erhielt es auch Armstrong durch Einleiten von Chlor in Orthonitrophenol. Das Kaliumsalz, mit H_2O krystallisirend, bildet braune kurze, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Natriumsalz krystallisirt in gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das Calciumsalz, mit 4 H_2O, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, rein gelben, fächerig gruppirten Nadeln; das Bariumsalz, mit 7 H_2O, in dunkelgelben glänzenden Nadeln, in heissem Wasser leicht löslich. Das Silbersalz, wasserfrei, bildet kupferbraune, fächerig gruppirte blätterartige Nadeln; in Wasser schwer löslich. — *Chlorwasserstoff-Metachlororthoamidophenol* wurde erhalten durch Reduction des Metachlororthoamidophenols mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure; das Zinn wurde aus der verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die Lösung durch Verdampfen zum Krystallisiren gebracht. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. *Metachlordinitrophenol*, $C_6H_3Cl(NO_2)_2O$, erhalten durch Behandlung von Metachlorphenol mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., krystallisirt aus Chloroform in den so charakteristischen irregulären Tafeln, die bei 111° schmelzen. Es ist identisch mit dem zuerst von Faust und Saame beschriebenen β-Chlordinitrophenol. Später stellten es Faust u. Armstrong nochmals dar. Das Bariumsalz, mit 9—10 H_2O, krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, gelben Prismen, die nach dem Austreiben des Krystallwassers ziegelroth werden. Das *schwefelsaure Salz*, $(C_6H_3ClNO_2NH_2O)_2SH_4H_2$, wurde erhalten durch Reduction einer heissen alkoholischen Lösung von Metachlordinitrophenol und überschüssigem Ammoniak durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff, Verdampfen des Gemisches im Wasserbade zur Trockne und Auskochen des trocknen Rückstandes mit Wasser und etwas Schwefelsäure. Es krystallisirt aus der übersättigten wässrigen Lösung in gelben glänzenden Blättern, die in Wasser ziemlich löslich sind, färbt die Haut und das Papier intensiv braun. Das salzsaure Salz, $C_6H_3ClNO_2NH_2OHCl$, wurde wie die schwefels. Verbindung erhalten, nur wurde zum Auskochen des erwähnten trockenen Rückstandes Salzsäure angewendet; es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus seiner übersättigten wässerigen Lösung in gelben kurzen Nadeln. Es färbt die Haut ebenfalls intensiv braun. Das Bariumsalz, mit 4 H_2O, bildet feine schwarze Nadeln, dem übermangansauren Kali ähnlich, leicht löslich in Wasser mit tiefbrauner Farbe. Hiernach sind bis jetzt folgende Derivate des Metachlorphenols bekannt: 1. Metachlornitrophenol, Schmelzp. 70°. 2. Metachlororthonitrophenol, Schmelzp. 110—111°. 3. Metachlordinitrophenol, Schmelzp. 111°. 4. Metachlororthonitrochlorphenol (Seyfarth), Schmelzp. 125°. — Von dem Orthochlorphenol leiten sich mit Sicherheit ab: 1. Orthochlormetanitrophenol, Schmelzp. 86—87°. 2. Orthochlormetanitronitrophenol, Schmelzp. 81°. 3. Orthochlormetanitrochlorphenol, Schmelzp. 121—122°. (Arch. Pharm. [3] **3**. 104.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Thumbach, *Zuckergehalt der Spargel.* Bei der Untersuchung einer aus Algier bezogenen Spargelsorte fand Vf. in dem unteren Theile 1,7 bis 2 p. c. Zucker, während die Köpfe nahezu völlig zuckerfrei waren. (N. Rep. Pharm. **22**. 391.)

Herm. Köhler, Bericht über die neusten auf *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae) bezüglichen Arbeiten. (Arch. Pharm. [3] **3**. 126.)

Al. S. Wilson, Ueber die *anorganischen Bestandtheile kranker Kartoffeln.* (Chem. N. **28**. 91.)

V. Griessmayer, Das *Glycyrrhizin* oder der *Lakritzensaft.* Der wirksame Bestandtheil des Süssholzwurzelextractes ist das sog. Glycyrrhizin, ein gelbweises Pulver von angenehm bittersüssem Geschmacke. Es ist ein Glykosid und spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in *Glycyrretin* und Zucker. Diese Spaltung erfolgt übrigens, wie Vf. nachgewiesen hat, auch schon durch blosses Kochen mit Wasser. Die gekochte Flüssigkeit reducirt die Kupferlösung. Ferner hat Vf. dargethan, dass der dabei entstandene Zucker gährungsfähig ist und Alkohol giebt. (Pol. J. **209**. 228.)

H. Weiske, Ueber *Assimilation von phosphorsaurem Calcium.* Die Frage, ob ein Zusatz von löslichen Erdphosphaten zu dem Futter noch im Wachsthume begriffener Thiere von Einfluss auf die Ernährung derselben sind, ist bereits früher von J. Lehmann u. darauf von v. Gohren im positiven Sinne entschieden worden. Vf. ist, indem er diese Versuche bespricht, doch nicht im Stande, dieselben als entscheidend anzusehen und hat deshalb in Gemeinschaft mit **E. Wildt** eine neue Versuchsreihe mit Kälbern ausgeführt. Die Thiere wurden 7 Tage lang normal und darauf 9 Tage lang mit Zusatz von Erdphosphaten gefüttert. Harn und Faeces wurden untersucht. Es ergab sich, dass das eine Versuchsthier in Folge des Zusatzes von Erdphosphaten täglich im Durchschnitte 3,06 Grm. Kalk u. 3,24 Grm. Phosphorsäure mehr assimilirt hatte als ohne denselben; dagegen zeigte sich bei dem anderen Thiere nach dem Phosphatzusatze nicht nur keine Zunahme, sondern eine geringe (allerdings innerhalb der Fehlergrenzen liegende) Abnahme der Assimilation. (Journ. für Landw. **21**. 140.)

E. Wildt, Ueber die *Zusammensetzung der Knochen der Kaninchen* in den verschiedenen Altersstufen. Die Resultate dieser umfangreichen Untersuchung sind folgende: 1. Die Knochen des Kaninchens beenden ihr Wachsthum im 6. bis 8. Monate. 2. Der Wassergehalt junger Knochen beträgt 65 p. c., fällt alsdann u. beträgt im ausgewachsenen Knochen nur nur 20,8 bis 26,7 p. c. 3. Der Fettgehalt frischer Knochen ist in der Jugend am geringsten, er beträgt in den ersten Lebenswochen 0,5 p. c.; dann steigt er auf 1,5 p. c. und zeigt diesen Gehalt bis zum 3. Monate, worauf er von Neuem bis zum 8. Monate steigt und nun einen Fettgehalt von 17—18 p. c. zeigt; in späteren Altersperioden scheint das Fett sich wieder zu vermindern. 4. Die in der Ernährungsflüssigkeit der Knochen enthaltenen, durch kaltes Wasser ausziehbaren Substanzen betragen in der Jugend 5 p. c., fallen dann aber schnell und betragen im ausgewachsenen Knochen noch 1,1—1,4 p. c.; sie bestehen aus eiweissartigen Stoffen und aus Phosphorsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, Kali, Natron, Magnesia, Kalk und Eisen in wechselnden Mengen; Kieselsäure ist nicht darin vorhanden. 5. Die Menge des Osseïns des frischen wasserhaltigen Knochens scheint zu jeder Zeit eine ziemlich gleiche zu sein und schwankt zwischen 13 und 18 p. c.; auf die wasser- und fettfreie, sowie von den in kaltem Wasser löslichen Substanzen befreite Knochensubstanz bezogen, beträgt dagegen das Osseïn in der Jugend 46—49 p. c.; fällt dann proportional mit dem zunehmenden Alter u. zeigt der ausgewachsene Knochen noch 25,7—29,7 p. c. Osseïn. 6. Die reine Knochensubstanz enthält nur phosphorsaures Calcium, phosphorsaures Magnesium, kohlensaures Calcium und Fluorcalcium.

a. Das phosphorsaure Calcium, welches den grössten Theil der Mineralbestandtheile der Knochensubstanz ausmacht, nimmt, auf letztere bezogen, proportional mit dem Alter zu, die Knochenasche aber wird mit zunehmendem Alter ärmer an phosphorsaurem Calcium; letztere enthält in der Jugend 86 p. c., im Alter 82 p. c. phosphorsaures Calcium. Ausser dem dreibasischen phosphorsauren Calcium ist in den Knochen jeden Altersstadiums noch eine gewisse Menge des zweibasischen Salzes enthalten; ein Fehlen des letzteren kann Ursache oder Folge bestimmter Fälle der Knochenbrüchigkeit sein. b. Das phosphorsaure Magnesium ist sowohl in Bezug auf Knochensubstanz wie auf Knochenasche in der Jugend in etwas grösserer Menge vorhanden als im Alter; sie beträgt in jungen Knochen 3 p. c. der Asche, in ausgewachsenen 1,8—2 p. c. c. Das kohlensaure Calcium ist in der Jugend in geringerer Menge vorhanden als im Alter; es beträgt in der Jugend 8,3 p. c. der Knochenasche, im ausgewachsenen Knochen 11,2 — 13,2 p. c. Das Verhältniss zwischen dem kohlensauren und phosphorsauren Calcium ist in der Jugend ein weiteres als im Alter. d. Das Fluorcalcium scheint zu jeder Zeit in ziemlich gleicher Menge in der Knochenasche enthalten zu sein; der Gehalt schwankt zwischen 1,6—3,8 p. c. 7. Die Differenzen in der Zusammensetzung der Knochen der erwachsenen Thiere scheinen, vielleicht mit Ausnahme des Fettgehaltes, nur durch die Individualität bedingt zu sein, so dass das Alter auf den ausgewachsenen Knochen von keinem Einflusse ist. (Inauguraldissertation, Leipzig, 1872.)

Marcay, Untersuchung über die chemischen Vorgänge bei der *Ernährung des Muskel- und Lungengewebes* im normalen Zustande und während der Phthisis. (Ann. Chim. Phys. [4] **30.** 70.)

P. Bert, Untersuchungen über den *Einfluss des barometrischen Druckes auf die Lebenserscheinungen.* Nachdem Vf. durch seine früheren Arbeiten dargethan, dass der Sauerstoff, wenn seine Menge im arteriellen Blute 28—30 Volumproc. beträgt, wie ein wirkliches Gift zu wirken beginnt, welches bei 35 Volumproc. tödtlich wird, u. dass die in Folge dieser Vergiftung eintretenden Convulsionen von einer Excitation des Rückenmarkes herrühren, sucht er durch die vorliegenden Versuche die Frage zu entscheiden, welche Veränderungen durch diesen Sauerstoffüberschuss im Blute hervorgerufen werden. Die Entstehung einer festeren Verbindung zwischen Sauerstoff und Hämoglobin als das Oxy-Hämoglobin unter gewöhnlichen Umständen ist, kann nicht die Ursache sein, da das Blut des vergifteten Thieres, sobald dieses wieder in normaler Luft athmet, rasch seinen Sauerstoffüberschuss verliert, während die Convulsionen mehrere Stunden fortdauern und die Temperatur des Körpers immer niedrig bleibt. Ebenso wenig kann man annehmen, dass durch den Sauerstoffüberschuss eine giftig wirkende Verbindung im Blute selbst erzeugt werde, weil man solches Blut anderen Thieren ungefährdet einspritzen kann. Hiernach erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass das Blut an sich nicht der Träger eines Giftes ist, der Vf. neigt vielmehr der Annahme zu, dass die Gewebe selbst im Innern in Folge einer Sauerstoffüberladung nicht mehr im Stande sind, ihre normalen Functionen auszuüben. Mit dem Beginne der Compression imprägnirt sich der ganze Organismus mit überschüssigem Sauerstoffe, der durch das Blut herbeigeführt wird und bei einem gewissen Grade der Uebersättigung treten die Vergiftungssymptome auf. Das Auftreten der Convulsionen ist daher in der That nur eine nachfolgende Erscheinung und rührt daher, dass das centrale Nervensystem zuerst unter dem vergiftenden Einflusse des Sauerstoffes zu leiden hat. Was Vf. bis dahin nur für Wirbelthiere nachgewiesen hat, ist jetzt auch für wirbellose Thiere und selbst für Pflanzen bestätigt worden, und durch die Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die

auffallendste Kundgebung der Aenderung der normalen Lebensfunctionen in einer Verminderung der Intensität der Oxydationserscheinungen besteht. Lässt man nämlich ein Thier zuerst im normalen Zustande und dann nach der Sauerstoffvergiftung in einem gewissen Luftvolumen athmen, so verbraucht es im letzteren Falle weit weniger Sauerstoff als im ersteren; die Analyse der Gase des arteriellen Blutes eines Hundes, welcher nach der Vergiftung einige Zeit lang in freier Luft geathmet hatte, ergab ferner einen ausserordentlich geringen Gehalt an Kohlensäure, und endlich zeigte sich auch eine Verminderung in der Abscheidung des Harnstoffes. Verminderte Sauerstoffabsorption, sehr geringe Production von Kohlensäure und Harnstoff, kurz, Verminderung aller mit der Sauerstofffixation im Organismus im Zusammenhange stehenden Processe sind als die Wirkung einer Sauerstoffübersättigung anzusehen, woraus sich auch die Erniedrigung der Körpertemperatur ergiebt.

Eine gleiche Verminderung der Oxydation und eine damit im Zusammenhange stehende Abnahme der chemischen Processe hat Vf. nun auch in zahlreichen anderen Fällen beobachtet, welche mit den Lebensprocessen der Thiere Aehnlichkeit haben. So zeigte sich, dass Muskelfleisch in Sauerstoff unter einem Drucke von 24 Atmosphären nach 8 Tagen kaum beginnende Fäulnisserscheinungen zeigte, während ein anderes Stück desselben Fleisches in gewöhnlicher Luft schon nach Verlauf von 4 Tagen vollständig in Fäulniss übergegangen war. Traubenzucker, mit Blut vermischt, wurde in comprimirtem Sauerstoff weit langsamer zerstört als bei gewöhnlichem Drucke; ebenso verhielt es sich mit der Umwandlung von Stärke in Zucker unter dem Einflusse von Speichel. Milch wurde in comprimirtem Sauerstoff weit langsamer sauer und Harn unter gleichen Umständen weit langsamer alkalisch als bei gewöhnlichem Luftdruck; Mycoderma acti entwickelte sich in comprimirtem Sauerstoffe gar nicht und in Luft von 5 Atmosphären od. in reinem Sauerstoffe von gewöhnlichem Drucke sehr langsam, während die Entwicklung in Luft von gewöhnlichem Drucke sehr rasch von Statten ging. Mit einem Worte eine grosse Menge chemischer Erscheinungen werden unter dem Einflusse comprimirten Sauerstoffes auffallend verlangsamt od. gänzlich aufgehalten und deshalb darf es nicht auffallen, dass die Ernährungsvorgänge der Thiere und Pflanzen unter denselben Einflüssen abnorme Richtungen annehmen und schliesslich den Tod zur Folge haben können. Gleichwohl ist hierin nicht die einzige Ursache zu suchen, da verminderter Luftdruck ähnliche Wirkungen hervorbringt. (C. r. **77**. 531.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. v. Kobell, Zur Frage über die *Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie.* (Pogg. Ann. Ergänz.-B **6**. 318.)

C. Hintze, Krystallographische Untersuchungen über *Naphtalinderivate*: Naphtalintetrachlorid, Monochlornaphtalintetrachlorid, Dichlornaphtalintetrachlorid, Dibromnaphtalintetrachlorid, Dichlornaphtalintetrabromid, Chlorbromnaphtalintetrabromid, Monochlordibromnaphtalintetrachlorid, Tribromnaphtalintetrabromid. (Pogg. Ann. Ergänz.-Bl. **6**. 177.)

G. vom Rath, *Mineralogische Mittheilungen:* Ueber das *Krystallsystem des Leucits.* Chemische Zusammensetzung der in den vesuvischen Auswürflingen durch Sublimation vorhandenen Krystalle von *Augit* u. *Hornblende.* (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 198.)

Ludw. F. Caro, Ueber die *Constitution kalkhaltiger Eisenwässer* u. über die Existenz des *Calciumdicarbonates.* (Inaugural-Dissertation, Jena 1873.)

Aug. Vogel, Thumbach u. **Kraus**, Ueber das Vorkommen von *Chrom in Platin.* (N. Rep. Pharm. **22**. 392.)

Franco, Ueber die *Kohlensäure des Vesuves.* (Ann. Chim. Phys. [4] **30**. 87.)

7. Analytische Chemie.

C. Göpner, Zur *Titrirung des Chlorkalkes.* Die Methoden von Otto und von Penot (von Mohr verbessert) weichen in ihren Ergebnissen nur in Bruchtheilen von Procenten von einander ab, so dass man sie als übereinstimmend betrachten kann, während die auf die Anwendung von unterschwefligsaurem Natrium begründete Methode höhere, und zwar um eine Anzahl Procente höhere Werthe giebt. Um über den Werth dieser Methoden zu entscheiden, wurde von Alb. Wilms eine Gewichtsanalyse des Chlorkalkes ausgeführt, indem man die bleichende Verbindung, $CaOCl_2$, (vgl. Göpner auf S. 625) durch Bestimmung des Wassers, Kalkes und Chlors (als Chlorsilber) ableitete. Auf diese Weise erhielt man Zahlen, welche mit den nach dem Otto'schen Verfahren gewonnenen übereinstimmten. Dies spricht zu Gunsten der letzteren und damit auch der Penot'schen Methode. (Pol. J. **209**. 223.)

V. Griessmayer, Neue Methode zur *Bestimmung der schwefligen Säure* im Hopfen. Wer in der Lage ist, öfters Hopfenuntersuchungen anstellen zu müssen, wird mitunter in schwere Verlegenheit gesetzt, wenn er mit einem Zink arbeiten soll, das nicht schwefelfrei ist. Wenn man sich einmal auf das Taxiren der grösseren oder geringeren Intensität von Reactionen einlassen muss, dann ist von einem exacten Arbeiten keine Rede mehr, man

kann sogar gewissenhafter Weise von keinem Hopfen behaupten, dass er ungeschwefelt sei. Dieser Missstand bei der praktischen Durchführung der sonst sehr guten gewöhnlichen Methode brachte den Vf. dazu, eine neue zu erproben, der er nunmehr in jeder Beziehung den Vorzug giebt; denn sie ist ganz sicher, noch einfacher und führt rascher zum Ziele. Das Verfahren beruht ebenfalls auf dem Principe, dass der Wasserstoff im Entstehungszustand die schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff reducirt; nur wählt man als Entwickler desselben das Natriumamalgam. Eine Messerspitze voll davon (0,5—0,7 Grm.) genügt zu einer Bestimmung. Man verfährt damit, wie folgt: In ein Glas von 80—100 C.-C. Inhalt bringt man die zu untersuchende filtrirte Hopfenflüssigkeit, hängt nun über den Rand des Glases und bis zu $^1/_4$ der Tiefe desselben hinein befeuchtetes Bleipapier (aus alkalischer Bleilösung bereitet), bringt dann das Amalgam hinein, und einige Tropfen Salzsäure, um damit die Gasentwicklung zu steigern. Nun setzt man rasch den Kork- od. Glasstopfen darauf, so dass aber der Verschluss nicht hermetisch ist. In fünf Minuten ist die Bestimmung fertig. Auch bei ganz schwach geschwefeltem Hopfen ist die Schwefelbleireaction in Bälde zu sehen. (Pol. J. **209**. 227.)

William Bettel, *Bestimmung der Titansäure in Eisenerzen.* Vf. empfiehlt folgende Modification der Forbes'schen Methode zur Bestimmung der Titansäure: 0,5 Grm. des fein gepulverten Erzes werden mit 6 Grm. zweifach schwefels. Kali in einem Platintiegel langsam bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt und die geschmolzene Masse einige Zeit lang im Flusse erhalten. Die abgekühlte Schmelze wird in 5—6 Unzen kalten Wassers gelöst, von ungelöster Kiesels. abfiltrirt, darauf mit 40—50 Unzen Wasser verdünnt und schwweflige Säure hinzugefügt, bis das Eisen vollständig reducirt ist. Hierauf kocht man 6 Stunden lang, unter Ersatz des verdampfenden Wasser. Die Titansäure scheidet sich hierbei in Form eines weissen Pulvers aus, welches man abfiltrirt, durch Decantation unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wäscht, trocknet, glüht, nach dem Abkühlen mit einer Lösung von kohlens. Ammoniak befeuchtet, abermals glüht und wägt. (Chem. N. **28**. 93.)

H. Köhler, *Reactionen des Saponins.* (N. Jahrb. Pharm. **39**. 336.)

8. Technische Chemie.

Stingl, Ueber den *Kesselstein verhindernde Mittel* und die Methoden des *Weichmachens des Wassers.* Uebersicht über eine Anzahl bisher empfohlener Methoden. (Pol. Journ. **209**. 175.)

C. Göpner, Zur *Fabrication des Bleichkalkes.* Ueber diesen Gegenstand findet man einige Bemerkungen am Schlusse der Arbeit des Vfs. über das Wesen des Bleichkalkes. (S. oben S. 627.)

A Weinhold, *Pyrometrische Versuche.* (Pogg Ann. **149**. 186.).

Plattners *Goldextractionsprocess* mittels Chlorgases in Amerika. Obgleich die Chloration für jede Art von Golderzen passend, ist sie doch im Westen von Amerika hauptsächlich auf die Schwefelmetalle beschränkt, welche bei der Behandlung des gewöhnlichen Golderzes erlangt werden. Dieses Erz hat einen veränderlichen Gehalt an Schwefelkiesen, von welchen 2—3 p. c. als Durchschnitt anzunehmen ist. Diese Schwefelmetalle passiren auf den kleinen Amalgamirwerken nur eine Pfanne, unterliegen einer sehr lange dauernden Zerkleinung und wenn ein beträchtlicher Goldgehalt vorhanden, so wird derselbe vom Quecksilber aufgenommen. Wenn indess die Reichhaltigkeit der conc. Schwefelkiese oder die Grossartigkeit der Werke die Kosten der Anlage zulässt, wählt man den Plattner'schen Chlorationspross, und ausgezeichnete Muster solcher Werke sind im Grass-Valley, Californien, zu sehen. Der Process besteht im Allgemeinen darin, dass trocknes Chlorgas fein gepulvertes Erz durchdringt, welches frei von Schwefel sein muss, da diese Substanz die Niederschlagung des Goldes veranlassen würde. Auch muss die Entstehung von auflösbarem Eisenchlorür vermieden werden, weil diese Substanz das Gold aus seiner Lösung niederschlägt. Der Zweck des Processes ist, Gold an Chlor gebunden in Lösung zu bringen und dasselbe, dann aus der Lösung zu fällen. Wenn irgend ein Niederschlag in dem Auflösungsfasse stattfindet, ist es unvermeidlich, dass in demselben Verhältniss Gold verloren geht. Die Niederschlagsmittel für Gold im Fasse, welche am meisten zu fürchten, sind Schwefel, Antimon, Arsenik und Eisen; das Oxyd dieses Metalles ist jedoch nicht schädlich. Die erste nothwendige Procedur ist daher die vollständige Röstung. Diese geschieht in Reverberiröfen, Brückner's Cylindern od. Stetefeldt-Oefen. Das gepulverte und geröstete Erz wird in die Auslaugungsfässer geschüttet, welche aus hölzernen Gefässen bestehen, die sich an Zapfen drehen und am Boden mit durchlöchertem Thonboden und darunter mit Quarzstücken versehen sind. Die Fässer sind luftdicht verschlossen, durch Liderung unter den Deckeln und durch Röhren in letzteren mit einander in Verbindung gesetzt, so dass das Chlorgas, welches durch den Boden eingeführt wird, durch die ganze Reihe der Fässer hindurchgeht. Das Erz ist nur schwach angefeuchtet, darf aber nicht nass sein. Wenn die Operation beendet ist, wird das auflösbare Chlorgold mittels warmen Wassers ausgezogen, und das ausgelaugte Erz in Stückkarren geschüttet. Die Lösung läuft in die Niederschlags-

gefässe, wo das Gold durch Eisenvitriol, Oxalsäure etc. niedergeschlagen wird. Mit Sorgfalt ausgeführt, ist dieser Process ein sehr vollkommener, der 97 p. c. des Goldes in recht feinem Zustande ausbringt. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 315.)

K. Bernhart, Ueber den *Arsengehalt grüner Briefcouverte.* (N. Rep. Pharm. **32.** 393.)

Aug. Vogel u. **C. Bernhart** haben in *rothen Oblaten Mennige* nachgewiesen. (N. Rep. Pharm. **22.** 394.)

Coignet, Ueber die *Fabrication von Dünger aus thierischen Abfällen.* Durch das Verfahren des Vfs. werden thierische Abfälle aller Art, wie Haut, Haare, Leder, Hufe etc. in Form eines trocknen im Ackerboden leicht auflöslichen Pulvers gebracht. Der dazu nöthige Apparat besteht aus einer geschlossenen Trommel von starkem Eisenblech, welche oben und unten mit einer verschliessbaren Oeffnung versehen ist. Jene dient zum Einfüllen der Materialien, letztere zum Ausziehen des Productes. Neben der Trommel befindet sich ein Ofen, dessen Feuercanal in den oberen Theil der Trommel mündet, während von dem unteren Theil derselben ein Rohr zu einer Esse oder zu einem Ventilator führt, um den nöthigen Luftzug zu erzeugen. Nachdem der Apparat gefüllt ist, feuert man den Ofen mit Coaks und öffnet eine Anzahl Klappen, welche sich oberhalb des Feuerraumes befinden, damit die in den Apparat tretenden Gase nicht heisser als 150—160° sind. Man fährt hiermit so lange fort, bis der ganze Inhalt der Trommel diese Temperatur angenommen hat. Dann verschliesst man die Luftklappen, füllt den Ofen mit Coaks, lässt nur soviel Luft zutreten, dass das Feuer nicht erlischt u. leitet einen Dampfstrom in das Rauchrohr des Ofens. Dieser Dampf mischt sich mit den Feuergasen und wirkt auf den Inhalt der Trommel ein. Nach mehreren Stunden ist der Process beendigt. Die Materialien befinden sich dann in einem blasig aufgeschwämmten Zustande, sind trocken und lassen sich leicht zerreiben. Sie enthalten noch sämmtlichen ursprünglich vorhandenen Stickstoff. Es bleibt nur noch übrig, das Product zu pulvern, was durch verticale Mühlsteine geschieht. (Bull. Soc. d'Enc. **20.** 502.)

Kleine Mittheilungen.

Die Wiedergewinnung des Silbers aus Cyansilber-Bädern, von Gräger. Bekanntlich existiren für den obigen Zweck mehrere Methoden; ohne auf eine nähere Besprechung hier einzugehen, mag erwähnt sein, dass, wie auch Andere gefunden haben, keine derselben, weder in Beziehung auf leichte Ausführbarkeit der Operationen, noch in Beziehung auf die Wiedergewinnung des sämmtlichen in diesen Bädern enthaltenen Silbers zufriedenstellende Resultate liefert. Ebenso verhält es sich mit dem kürzlich von Ney vorgeschlagenen Verfahren, wonach das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber abgeschieden werden soll. Die Abscheidung des Silbers ist weder eine vollständige, noch ist die weitere Behandlung des Niederschlages eine einfache und, abgesehen davon, dass der Process von einer starken Blausäureentwickelung begleitet ist, wenn auch nicht geradezu lebensgefährlich, doch für viele Personen im höchsten Grade unangenehm. Der Zufall hat den Vf. ein Verfahren auffinden lassen, welches auf die leichteste und einfachste Weise alles Silber wiedergewinnen lässt und auch von jedem Nichtchemiker leicht ausgeführt werden kann. Dasselbe stützt sich auf die von ihm gemachte Wahrnehmung, dass Cyansilber aus Lösungen, die kein freies Cyanalkalimetall (Cyankalium oder -Natrium) enthalten, durch Traubenzucker vollständig zu metallischem Silber reducirt wird. Bewirkt man die Zerstörung, beziehentlich Umbildung des Cyankaliums durch Hinzufügen einer angemessenen Menge aufgelösten Eisenvitriols in Ferrocyankalium, so tritt eben in der alkalisch gemachten Flüssigkeit auf Zusatz von Traubenzucker die Reduction des Silbers ein. Bei Ausführung der Methode würde man das unbrauchbar gewordene und durch Absetzen geklärte Silberbad in einem grossen eisernen Kessel erwärmen, dasselbe nach und nach mit so viel Eisenvitriol versetzen, bis ein schwacher, beim Umrühren nicht wieder verschwindender Niederschlag (Eisenoxyd) entsteht, dann zum Sieden erhitzen, wenn nöthig durch Kali- oder Natronlauge stark alkalisch machen, und nach und nach so viel von einer Traubenzuckerlösung hinzugeben, bis die Flüssigkeit eine bräunlichgelbe Färbung angenommen. Nun lässt man das Feuer abgehen, die Flüssigkeit sich klären, zieht diese, nachdem sie sich geklärt hat, mit einem Heber ab, bringt das am Boden abgelagerte, mit Eisenoxyd etc. gemengte Silber auf ein Filter, wäscht aus, trocknet, glüht, und behandelt den Rückstand mit Salpetersäure, die das Silber löst, und das Eisenoxyd grösstentheils zurücklässt. Alles Silber des Silberbades findet sich bis auf die letzte Spur in der Salpetersäure gelöst. Bei einem Versuche, um festzustellen, ob unter den gegebenen Verhältnissen auch wirklich alles Silber wieder erhalten werde, wurden 0,85 Grm. salpeters. Silberoxyd in 1300 C.-C. destillirten Wassers gelöst, mit Chlornatrium, Kupfer- und Zinkvitriol, Aetznatron, kohlens. Natron und mit so viel Cyankalium versetzt, bis eine völlig klare Lösung entstand. Der dritte Theil hiervon erhielt einen angemessenen Zusatz von Eisenvitriol, wurde dann zum Sieden gebracht und mit Traubenzucker versetzt. Der so erhaltene Niederschlag, wie oben behandelt, gab mit Chlornatrium titrirt, 0,288 Grm. salpeters. Silber, und drei Mal genommen,

0,714 Grm. statt der angewandten 0,85 Grm. = 84 p. c.; ein zweiter Versuch gab 94,5 p. c. Diese Ergebnisse müssen wohl als sehr günstige angesehen werden, besonders wenn man berücksichtigt, dass es sich um eine Flüssigkeit handelte, die noch nicht einmal $^{4}/_{10000}$ Silber enthielt. Als eine auffallende Erscheinung muss es noch bezeichnet werden, dass unter den angeführten Umständen von dem absichtlich zugesetzten Kupfer auch nicht eine Spur durch den Traubenzucker reducirt wurde. (Pol. Notizbl. **28**. 209.)

Der Scott'sche Selenitmörtel, von Fr. Schott. Vor beinahe 20 Jahren wurde durch General H. Y. D. Scott ein neuer hydraulischer Mörtel bekannt, den man durch Einwirkung der Dämpfe von brennendem Schwefel auf glühenden Aetzkalk erhielt. Später erkannte Scott, dass bei dieser Behandlung des Kalkes etwas schwefels. Kalk gebildet werde und dass man dasselbe erreiche, wenn man dem gewöhnlichen Kalke vor der Behandlung in der Glühhitze die entsprechende Menge (etwa 5 p. c.) Gyps zusetzt. In neuerer Zeit endlich kam Scott auf eine sehr einfache Abänderung, welche darin besteht, dem gebrannten Kalke den Gyps erst beim Löschen zuzusetzen. Hierdurch wird die Sache ebenso einfach und billig, als sie vorher umständlich und theuer war. Es genügt in der That, das Wasser, worin man den gewöhnlichen Kalk wie üblich löscht, vorher mit einigen wenigen Procenten Gyps zu versetzen und das ganze Verhalten des Kalkes ist wie durch Zauber umgewandelt. Er löscht sich in dem gypshaltigen Wasser nicht mehr wie gewöhnlich und erfährt eine Einwirkung durch den Gyps, die in ihrer unmittelbaren Erscheinung in den vorliegenden Berichten der Engländer als eine dreifache bezeichnet wird: „heating prevented, product hardened etc. sets quickly." Mit Gyps behandelter Kalk erhitzt sich nicht oder wenig beim Löschen und giebt einen rascher und stärker erhärtenden Mörtel mit Sand. Als Hauptsache wird hervorgehoben, dass solcher Kalk in Folge dieser Eigenschaften eine beträchtlich grössere Menge Sand binde, ziemlich doppelt so viel und darüber als der fette Mauerkalk ohne Gyps, nämlich bis zu 5—6 Raumtheile auf 1 Raumtheil Kalkbrei. Der Mörtel soll noch obendrein nach einiger Zeit mit diesem bedeutenden Versatze an Sand eine grössere Festigkeit und Härte annehmen als gemeiner Luftmörtel. Um diese weittragende Umänderung der Eigenschaften des Kalkes hervorzubringen, seien nicht einmal 5 p. c. Gyps erforderlich, schon 2 p. c. und weniger reichen hin. Scott hat dem neuen Baumateriale den Namen „*Selenitic Mortar*", *Selenitmörtel*, gegeben.

Vf. hat über diesen Gegenstand Versuche angestellt, um den Einfluss des Gypses kennen zu lernen und dadurch Folgendes festgestellt: Auf Kalk, der sich im Wasser augenblicklich ablöscht, hat der Gyps keinen Einfluss. Bei langsam löschenden Kalken dagegen, die dem Einflusse des Gypses Zeit lassen, verzögert derselbe das Löschen beträchtlich bis zum Erlahmen der dabei auftretenden Erscheinung n, sowohl des Aufschwellens als der Wärmeentwickelung. So weit geht schon die Wirkung einer gesättigten Gypslösung. Bei Zusatz von mehr Gyps, als das zum Anmachen des Kalkes nothwendige Wasser zu lösen vermag, knüpft sich an die Abschwächung des Löschens noch eine zweite Erscheinung, nämlich die Fähigkeit des Kalkes, zu erhärten, und zwar in einer Weise, die dem wie gewöhnlich gelöschten Kalke nicht zukommt, nämlich hydraulisch, d. i. mit Ausschluss der Kohlensäure unter dem blossen Einflusse des Wassers. Die Erhärtung erfolgt schon vollkommen bei Zusatz von 1,5 Gewthl. Gyps auf 100 Gewthle. Kalk und wird durch Vermehrung des Zusatzes nicht weiter erhöht. Die bindende Kraft, welche der Kalk dabei erlangt, ist so beträchtlich, dass sie selbst durch einen sehr starken Ueberschuss von ungebranntem Gyps noch nicht aufgehoben wird. Der Ueberschuss von Gyps ist hier ein blosser todter Ballast (wie Sand u. dergl.), von dem der Kalk in Versuch Nr. 10 sein gleiches, in Versuch Nr. 11 mehr als sein dreifaches Gewicht gebunden hat. Mit dem Eintreten der Erhärtung, also mit dem ersten Abbinden, tritt noch fühlbare Erwärmung ein. Bei dickeren Massen, zolldicken Kugeln oder zollstarken Platten steigt die Erwärmung immerhin bis zur Dampfbildung im Innern und in Folge dessen zum Zerfallen in Körner und Mehl. Durch Einlegen der Masse in kaltes Wasser nach dem Beginne des Abbindens wird die Dampfbildung durch Zerstreuung der Wärme und der Guss am Zerfallen gehindert. Besonders dünne Güsse oder kleinere Stücke behalten ihren Zusammenhang auch ohne Abkühlen durch Wasser.

Um das Verhalten von Kalk und Gyps im Selenitmörtel aufzuklären, wurde eine neue Versuchsreihe angestellt, aus der sich ergab, dass der gebrannte Kalk der Gypslösung, in der er sich befindet, unter mässiger Erwärmung einige Tausendel seines Gewichtes an Kalksulphat entzieht. Diese Menge ist schwankend. Der Vorgang trägt nicht den Charakter einer chemischen, sondern vielmehr den einer physikalischen Erscheinung, eine Absorption durch Flächenanziehung, und hierin erblickt Vf. auch die Ursache der Hydraulicität. Indem sich der Kalk in allen seinen Theilchen mit Gyps überzieht, und zwar mit Gyps, der in der umgebenden Flüssigkeit gänzlich unlöslich ist, so sind die Theilchen des Kalkes wie mit einem Firniss überzogen, aber einem Firniss, der den Zutritt des Wassers zu dem eingeschlossenen Kalke zwar bedeutend erschwert, jedoch ohne ihn gänzlich abzuschneiden. Unter dieser Bedingung erfolgt nun der zweite Act des Vorganges; es macht sich die Affinität des Kalkes zum Wasser geltend, und die Bildung von Kalkhydrat tritt ein. Das Wesentliche dabei ist, dass sie in Folge der beschränkten Berührung zwischen Kalk u. Wasser sich nur allmälig und langsam vollziehen kann. Deshalb wird auch nur langsam Wärme frei, die sich zum grössten Theile wieder zerstreut und nicht zu einer stürmischen Dampfbildung des eingesaugten Wassers ausreicht. Der Kalk wird zu Hydrat, ohne dabei zu zerfallen. (Pol. J. **209**. 30.)

Ueber Bleiweissfabrication, von K. v. Weise. Das beste Bleiweiss (rein weiss und von grosser Deckkraft) erhält man nach der sog. deutschen Methode, welche im Princip mit der holländischen (Einwirkung von Essigdämpfen und Kohlensäure auf metallisches Blei) übereinstimmt, die Kohlensäure aber nicht durch Gährung von Pferdemist entwickelt, sondern aus Holzkohle oder völlig ausgeglühten Coaks erzeugt und vor der Anwendung gehörig wäscht. Der grosse Vorzug dieser Methode besteht darin, dass man die Zuleitung von Luft, Wasserdampf und Essig, sowie der Kohlensäure in der Hand hat und nach Bedürfniss reguliren kann. Dadurch wird die Fabrication sicherer u. zuverlässiger, u. das Product von mehr gleichbleibender Güte. Das Bleiweiss besteht bekanntlich aus Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser. Das Mengenverhältniss dieser Bestandtheile kann bei gutem Bleiweiss in gewissen Grenzen schwanken, weicht aber stets nur wenig von folgendem ab: 86,32 Bleioxyd, 11,36 Kohlensäure und 2,32 Wasser. Diese Zusammensetzung kann als die normale betrachtet werden, als diejenige, welche ein guter Betrieb der Fabrication erstreben muss. Ihr entspricht die Formel $2(PbO.CO_2) + PbO.HO$. Es kommen gute Bleiweisse vor mit einem etwas geringeren Gehalte an Bleioxydhydrat, als dieser Formel entspricht; eine wesentliche Abnahme dieses Bestandtheiles aber, also eine erhebliche Vermehrung des kohlensauren Bleioxydes, macht das Bleiweiss hart u. sogar unbrauchbar; auch hat solches Bleiweiss nur sehr geringe Deckkraft. Im Allgemeinen ist es richtig, dass ein Bleiweiss um so besser ist, je geringer (innerhalb gewisser Grenzen) der Gehalt an kohlens. Bleioxyd, je grösser also der Gehalt an Bleioxydhydrat ist (damit steigt auch der Bleigehalt, da das Oxydhydrat reicher an Blei ist, als die kohlens. Verbindung). Der schädliche Einfluss des überschüssigen kohlens. Bleioxydes beruht auf dem Umstande, dass gerade dieses die für die Deckkraft des Bleiweisses so gefährliche Neigung hat, krystallisirt aufzutreten. Im höchsten Grade nachtheilig für die reine Weisse ist ein Gehalt an freiem, also nicht mit Kohlensäure oder Wasser verbundenem Bleioxyd. Dasselbe ist bekanntlich gelb oder roth, benimmt also dem Bleiweiss die Weisse und giebt ihm einen entsprechend farbigen Stich. Das Auftreten gefärbter Oxyde ist die Folge eigenthümlicher Störungen in dem Verlaufe des in den Kammern stattfindenden Processes. Bei eingetretener Stockung oder trägem Fortgang des Processes findet sich zuweilen dicht auf den Bleitafeln unter gutem Bleiweiss eine Schicht intensiv gefärbter Oxyde. Diese Oxyde treten nur auf, wenn es in der Kammer an Wasser und Essigsäure mangelt. (Pol. J. **208**. 434.)

Eine Umwälzung in dem Verfahren der Sodafabrication, von Rudolf Wagner. Als vor sechs Jahren bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung die internationale Jury über den damaligen Stand der Sodafabrication sich auszusprechen hatte, waren wohl alle Preisrichter, sowohl die der Grossindustrie angehörenden als auch die vom Katheder, durchgängig der Meinung, dass, nachdem die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen durch Guckelberger, Max Schaffner, P. Hofmann (in Dieuze) und L. Mond mit Erfolg ins Leben getreten, Leblanc's Sodaprocess für lange Zeit noch das Feld behaupten werde. Denn in der That wurde damals alle Soda, abgesehen von den verhältnissmässig geringen Mengen, deren Natrium aus dem Perusalpeter oder aus dem Kryolith stammt, nach Leblanc's Verfahren dargestellt, wenngleich in Paris schon greifbare Anzeichen dafür vorhanden waren, dass auch auf andere Weise erhaltene Soda fabrikmässig und dabei weit wohlfeiler als das Leblanc'sche Fabrikat erhalten werden könne.

Das internationale Preisgericht der Wiener Weltausstellung, das in der chemischen Gruppe unter dem Präsidium von A. W. Hofmann bald zu einem chemisch-technologischen Congresse sich gestaltete, hat nun bei seinen Arbeiten im Jury-Pavillon im Laufe dieses Sommers die hochwichtige Thatsache constatiren können, dass, wenn auch Leblanc's Process für einzelne Gebiete der Industriestaaten Bedeutung auch in der Zukunft behalten mag, doch für die meisten Orte ein anderes Sodaverfahren, das seit der Pariser Ausstellung aus kleinen Anfängen bereits zu einem kräftigen Baume sich entwickelt, in der allernächsten Zeit eingeführt werden und die Leblanc'sche Methode gänzlich ersetzen wird. Das in Rede stehende Verfahren — es sei mit A. W. Hofmann der Ammoniakprocess genannt — ist, was seine chemisch-wissenschaftliche Seite betrifft, nicht neu. Es gehört jener Classe von Methoden an, die seit einem Jahrhunderte die directe Ueberführung der Kochsalze in Soda anstrebten, ohne, mochte man sich des Bleioxydes, des Magnesiumbicarbonates, des Aetzkalkes, der Thonerde, der Kieselerde, des Chromoxydes oder der Kieselflusssäure zur Zersetzung des Chlornatriums bedient haben, beachtenswerthe Erfolge zu erzielen. Das neue Verfahren gründet sich auf die bereits vor mehr als einem Dritteljahrhunderte wahrgenommene Einwirkung von Ammoniumdicarbonat auf starke Kochsalzlösung, wodurch der grösste Theil des Natriums als Natriumdicarbonat gefällt wird, während Chlorammon in Lösung bleibt, aus welchem durch Aetzkalk das zum Fällen neuer Kochsalzmengen dienende Ammoniak wieder gewonnen wird. Die zum continuirlichen Betriebe nöthige Kohlensäure soll das Natriumdicarbonat bei einer Ueberführung in Monocarbonat durch Erhitzen abgeben.

Bei dem Aufsehen, welches das Ammoniakverfahren mit Recht in den betheiligten industriellen Kreisen erregt, und des Spruches „Jedem das Seine" eingedenk, wird eine kurze Darstellung der Entwickelungsgeschichte des neuen Verfahrens sicher nicht ohne Interesse sein.

So viel dem Vf. bekannt, waren die vier Engländer Harrison, Dyer, Grey und Hemming im Jahre 1838 die Ersten, die auf das Ammoniakverfahren in Grossbritannien ein Patent nahmen. Man versprach sich von der neuen Methode „grosse Erfolge". Sie gerieth indessen bald wieder in Ver-

gessenheit. Vor 30 bis 40 Jahren stand die Sodafabrication noch keinesweges mit an der Spitze der Grossindustrie, auch war damals das Ammoniak noch nicht massenhaft und wohlfeil genug zu erlangen und der Zweig der Maschinenfabrication, welcher dem chemischen Industriellen die erforderlichen Apparate und Einrichtungen geliefert hätte, noch nicht geschaffen. Ausserdem glaubte ANTHON in Prag im Jahre 1840 nachgewiesen zu haben, dass bei dem Ammoniakverfahren ein sehr beträchtlicher Theil des Kochsalzes unzersetzt bleibe.

Nachdem das Ammoniakverfahren 16 Jahre geschlummert, betrat es die industrielle Arena von Neuem. Im J. 1854 wurden darauf Patente genommen (für Frankreich am 26. Mai 1854) durch TÜRCK und (für Frankreich und Grossbritannien am 21. Juni 1854) durch TH. SCHLOESING, Chemiker der damals kaiserlichen Tabakmanufactur in Paris. Das Verfahren SCHLOESING's wurde, was den mechanischen und maschinellen Theil betrifft, von dem Director der Tabakmanufactur, Ingenieur E. ROLLAND, ausgebildet. Im J. 1855 bildete sich in Paris eine Gesellschaft zum Betriebe des erwähnten Fabricationsverfahrens. Diese Gesellschaft gründete in Puteaux bei Paris eine Versuchsfabrik, welche jedoch ihrer Lage und Einrichtung nach und in Anbetracht des die Fabrication hemmenden Salzmonopoles nicht vortheilhaft genug produciren konnte, weshalb bereits 1858 die Fabrik wieder einging. SCHLOESING und ROLLAND waren indessen der Ansicht, dass das neue Verfahren „früher oder später in der Sodafabrication zur Anwendung gelangen müsse".

Es ist hier hervorzuheben, dass Prof. HEEREN in Hannover 1858 das Ammoniakverfahren einer sorgfältigen Prüfung im Laboratorium unterwarf. Aus seinen Versuchen und Berechnungen ergab sich, dass das Ammoniakverfahren eher zur Fabrication von Dicarbonat als von Soda sich eignet. Der Vollständigkeit wegen und um der historischen Treue zu genügen, sei erwähnt, dass der Engländer TH. BELL am 13. October 1857 ein Patent auf ein neues Verfahren der Sodabereitung sich ertheilen liess, welches im Principe und in der Ausführung fast wörtlich mit dem Verfahren von DYAR und Consorten übereinstimmte.

Während der Jury-Arbeiten auf dem Marsfelde im Frühjahre 1867 wurde bekannt, dass in dem Ammoniakverfahren wesentliche Verbesserungen Platz gegriffen hätten, namentlich durch die Bemühungen von MARGUERITTE und DE SOURDEVAL in Paris, ferner durch den Paraffinfabrikanten JAMES YOUNG in Glasgow. Als Factum von grosser Tragweite ist zu betonen, dass die Firma SOLVAY u. Co. zu Couillet (Hennegau in Belgien) auf der Pariser Ausstellung nach dem neuen Verfahren fabrikmässig dargestellte Soda ausgestellt hatte. Seit jener Zeit hat sich nun das Ammoniakverfahren dergestalt entwickelt und ausgebildet (ERNST SOLVAY, HONIGMANN in Aachen und M. GERSTENHÖFER in Freiberg), dass A. W. HOFMANN in seiner classischen Einleitung zur III. Gruppe des Kataloges der Ausstellung des deutschen Reiches in Wien bereits im Monat Februar 1873 sagen konnte: „Jedenfalls ist der Ammoniakprocess der einzige, welcher dem noch fast ausschliesslich gebräuchlichen Leblanc'schen Verfahren der Sodabereitung eine erhebliche Concurrenz zu machen droht." Nun, die Wiener Weltausstellung hat das Treffende des vorstehenden Satzes documentirt. In England, in der Marmaros in Ungarn, in der Schweiz, in Westphalen, in Thüringen, in Baden erstehen gegenwärtig grossartige Sodafabriken, darunter solche mit einer Tagesproduction von 300 Ctr., welche nach dem verbesserten Ammoniakverfahren arbeiten.

Die Vortheile der neuen Methode, deren Details sich selbstverständlich noch der Veröffentlichung entziehen, gegenüber dem Leblanc'schen Verfahren, liegen auf der Hand. Sie spitzen sich zu in der Möglichkeit der directen Ueberführung des Kochsalzes in Soda und in dem Factum, dass aus gesättigter Soole nur das Natrium und nicht auch die Metalle der Mutterlaugensalze gefällt werden, in dem absoluten Freisein des Productes von allen Schwefelverbindungen, in der Hochgrädigkeit der Soda, in der Einfachheit der Apparate und Utensilien, in der grossen Ersparniss an Brennstoff und an Arbeit und in dem in hygienischer Hinsicht und für die Adjacenten der Fabrik gewiss nicht zu unterschätzenden Umstande, dass keine belästigenden Nebenproducte u. Abfälle auftreten. Die schwache Stelle des Ammoniakverfahrens ist vorläufig noch der Verlust des Chlors des Kochsalzes, das als werthloses Chlorcalcium auftritt.

Die Rückwirkung der allgemeinen Einführung des neuen Sodaverfahrens auf die chemische Grossindustrie im Allgemeinen und speciell auf den Schwefelverbrauch, die Schwefelsäurefabrication und den Preis der Salzsäure und des Chlorkalkes lässt sich gegenwärtig noch nicht überblicken. (E. SOLVAY erhielt von der internationalen Jury in Wien für die Ausbildung des Ammoniakverfahrens das Ehrendiplom.) (D. Ind.-Ztg. 1873. 341; vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Sogenannte plastische Kohle zu Filtern, von V. Kletzinsky. Zwei Mischungen bewähren sich in praktischer Beziehung am besten. Die eine dieser Mischungen besteht aus 60 Thln. Coaks, 20 Thl. Spodium (Thierkohle), 10 Thln. Holzkohle u. 10 Thln. Pfeifenthon; die andere dieser Mischungen besteht aus 10 Thln. Coaks, 30 Thln. Spodium, 20 Thln. Holzkohle und 40 Thln. Asbest kurzfaseriger Gattung. Die einzelnen Ingredienzen werden, mit Ausnahme des Asbests, fein gepulvert u. gesiebt, trocken im richtigen Verhältnisse innig gemischt und hierauf mit Melasse (Syrup) soweit verbreitet, dass ein plastischer Teig geknetet werden kann, wozu man ungefähr an Gewicht so viel Melasse braucht, als das Gewicht des trockenen Pulvers beträgt. Der gut durchknetete Teig wird in Scheiben oder Cylinder geformt, einige Zeit bei mässiger Wärme austrocknen gelassen und dann ohne Luftzutritt in der vorsichtig geheizten Muffel gebrannt. Nach langsam erfolgter Abkühlung werden die gebrannten Massen in stark verdünnte Salzsäure gelegt, um alle löslichen Aschensalze auszuziehen und das Schwefeleisen zu zersetzen. Hierauf werden sie in fliessendem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und noch einmal in gut geschlossener Muffel bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die solchergestalt fertige Masse wird nun mechanisch vollendet, indem man ihr auf der Drehbank die gewünschte Form giebt und daraus die Schalen, Becken, Trichter etc. formt. Sollen geschlossene Hohlräume von dieser Kohle gebildet werden, so kittet man die zwei erforderlichen Schalenhälften auf folgende Weise: Die abgefallenen Drehspäne der gewaschenen Masse werden mit reinem Syrup dünn verbreitet und verrieben, den man sich durch Zerlassen von Raffinadezucker in seinem halben Gewichte Wasser erzeugt; mit diesem Breie werden die Ränder der aufeinander zu passenden Hälften bestrichen, alle Fugen damit gut verstrichen und das solchergestalt gekittete Hohlfilter nach dem Uebertrocknen in geschlossener Muffel bei schwacher Glühhitze gebrannt. Der schmelzende Zuckercoaks giebt die frittende Substanz ab. Coaks, Thon und Asbest bedingen die relative Festigkeit und bilden das Gerüste des Filters. Die Holzkohle bindet vorzüglich übelriechende Gase und Fuselöle, die Stickstoffkohle des Spodiums übelschmeckende Extractivstoffe und Farbstoffe. Glasröhren, Thon- und Porcellanröhren und, wenn zulässig, Metallröhren aus Antimonzinn u. Antimonblei lassen sich in die angebohrte Kohlenfiltermasse mittels plastischen Schwefels, oder mittels guter Cämente (Kreide, Thon und Wasserglas) dicht und haltbar einkitten. (Pol. Notizbl. **28.** 233.)

Messing stahlblau zu färben, nach Elster. Vf. räth, die Messinggegenstände in ein bleiernes Gefäss zu legen, in welchem sich Salzsäure und etwas arsenige Säure befindet. Sie überziehen sich dann mit irisirenden Farben. Man nimmt sie heraus, sobald der bläuliche Farbenton sich zeigt. (Pol. J. **208.** 466.)

Zinkbleche oder andere Gegenstände von Zink mit einem schwarzen Ueberzuge zu versehen, von C. Puscher. Boettger benutzt dazu eine Lösung von 2 Thln. salpetersaurem Kupferoxyd und 3 Thln. krystallisirtem Kupferchlorid in 64 Thln. Wasser und 8 Thln. Salzs. von 1,1 spec. Gew. Die erwähnten Kupfersalze sind aber theuer und nicht überall zu haben. Billiger und ohne Anwendung von Säure lässt sich ein schöner schwarzer Ueberzug mit nachstehenden Salzlösungen herstellen. Gleiche Theile chlorsaures Kali und Kupfervitriol löse man in der 36-fachen Menge warmen Wassers auf und lasse sie erkalten. Ist das dazu verwendete Kupfervitriol eisenhaltig gewesen, so scheidet sich dieses als Eisenoxydhydrat am Boden des Gefässes nach dem Erkalten aus und kann durch Abgiessen oder Filtriren entfernt werden. Man taucht nun die gut decapirten Zinkgegenstände einige Secunden in die kalte Lösung, bis sie tief schwarz erscheinen, spült dann dieselben mit Wasser ab und lässt sie trocknen. Schon vor dem Trocknen haftet dieser schwarze Ueberzug auf den Zinkgegenständen, so dass diese mit einem Tuche abgetrocknet werden können. Auch kann man diesen Ueberzug, was noch sparsamer ist, weil es viel kleinerer Mengen von den Salzlösungen bedarf, als das Eintauchen bedingt, durch wiederholtes Ueberstreichen der beliebig grossen Zinkgegenstände mittels Schwammes mit der erwähnten Kupferlösung herstellen. Sollten sich hierbei kupferbraune Flecken zeigen, so betupfe man dieselben nochmals mit der Salzlösung und nach wenig Minuten Ruhe haben auch diese eine schwarze Farbe angenommen. Erst wenn der Gegenstand gleichmässig schwarz erscheint, spült man denselben mit Wasser ab u. lässt ihn trocknen. Beim Reiben nimmt der Ueberzug einen dem Indigo ähnlichen Kupferschiller an, einige Tropfen Leinölfirniss oder Wachsmilch lassen den Schiller verschwinden und geben den Zinkgegenständen eine tiefere schwarze Farbe u. Glanz*. Die Wachsmilch stellt sich Vf. durch Kochen von 1 Thl. gelber Kernseife mit 3 Thln. japanesischem Wachs in 21 Thln. Wasser bis zur Lösung des Wachses her. Nach dem Erkalten hat die Lösung Salbenconsistenz angenommen und kann so beliebig lange Zeit in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Sie ist auch zum Poliren von

---

*Boettger pflegt die geschwärzten trocknen Zinkplatten in eine verdünnte Lösung von Asphalt in Benzol zu tauchen, schnell wieder daraus zu entfernen, dann abzuschwenken, zu trocknen und schliesslich sie mit einem Bäuschchen Baumwolle (um ihnen einen Glanz zu ertheilen) stark zu reiben.

Holzschnitzereien und Wichsen der Stubenböden zu empfehlen, da sie billiger als die Lösung des Wachses in Terpentinöl ist und nicht wie diese riecht noch klebt. Löst man gleiche Theile der erwähnten Salze in 18 Thln. Wasser auf und fügt der Lösung noch etwas arabischen Gummischleim hinzu, so kann sie als haltbare schwarze Tinte für Zinkblech dienen und eignet sich daher zum Signiren von Pflanzenetiquetten. Der schwarze Ueberzug verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, bei welcher das Zinkblech fast so weich wie Bleiblech wird, ohne an seinem Aeusseren zu leiden. (Pol. Notizbl. **28**. 219.)

Gasbeleuchtung unter Mitanwendung von Sauerstoff, von Simon Schiele. Die ersten Versuche, der Tessié du Mothay'schen Beleuchtungsmethode mittels Sauerstoff in Deutschland Eingang zu verschaffen, wurden im Frühjahr 1870 in Frankfurt a. M. angestellt; sie führten damals zu dem Schlusse, dass die Methode noch gar zu jung sei, um ein Urtheil über ihren Werth zulassen zu können, dass sie sich vorerst nur da eigne, wo es weniger auf die darauf zu verwendenden Kosten ankomme. Für kleinen Lichtbedarf, also für die Zwecke des gewöhnlichen Lebens und des kleinen Geschäftserfordernisses, biete dieselbe noch nicht genügende Vortheile dar. Unermüdlichem Schaffen ist es nun aber nach vielfältigen Versuchen gelungen, durch einfacheren Bau der Brenner und Einrichtungen der Beleuchtungsapparate dem Ziele so nahe zu kommen, dass die Frage heute als eine glücklich gelöste betrachtet werden darf.

Wien war es vorbehalten, sagt hierüber S. Schiele im Journ. f. Gasblchtg., die ersten Erfolge auf diesem neuen Beleuchtungsgebiete zu erringen, und der k. k. österr. priv. Creditanstalt daselbst gebührt das Verdienst, die glücklichen Arbeiten des Ingen. Bernhard Andrae unterstützt und auf dem Kaiserin-Elisabeth-Westbahnhofe in Wien zuerst die Anwendbarkeit der Methode in grösserem Maassstabe für gewöhnliche Beleuchtungszwecke nachgewiesen und sie eingeführt zu haben.

Allerdings bedarf es bei der Mitverwendung des Sauerstoffes zu Beleuchtungszwecken eines an Kohlenstoff reicheren, eines schwereren Gases, als es das gewöhnliche Steinkohlengas ist, u. nur da, wo ein solches zur Verfügung steht oder eingeführt wird, kann von der Sauerstoffbeleuchtung (um der Methode einen kurzen Namen zu geben) die Rede sein. Wenige Orte allerdings sind nur in dieser Lage; allein die Zeit kann es bringen, dass es vortheilhafter erscheint, bestehende Steinkohlengaswerke, welche einer Vergrösserung ihrer Apparate und Röhrensysteme bedürfen, in den Betrieb für reiches Gas umzuändern, anstatt Erweiterung und Umlegung der vorhandenen Röhren eine Sauerstoffbereitungsanstalt zu errichten und für diese ein neues Röhrensystem neben das zu belassende alte zu legen. Dieses braucht, da am vortheilhaftesten stets nur die Hälfte des reichen Gases an Sauerstoff erforderlich ist, natürlich auch nicht so weit zu sein, und ist deshalb auch nicht so theuer wie ein Rohrnetz für Kohlengas.

Fragt man zunächst nach den Ursachen der Veränderung in der Anschauung über die Verwendbarkeit des neuen Systems, so ist Folgendes in Betracht zu ziehen. Während durch den Brenner, mittels dessen die Versuche seiner Zeit in Paris und in Frankfurt a. M. angestellt wurden, die Flamme dem Auge des Beobachters bald lästig wurde, ja es heftig verletzte, kann mit dem neuen Brenner stundenlang gearbeitet und beobachtet werden, ohne dass das Auge mehr Ermüdung empfindet als bei Versuchen mit gewöhnlichem Steinkohlengas, und zwar weil die neue Flamme eine grössere Fläche in der Gestalt eines Flachbrenners (Fledermaus- oder schottischen Brenners) hat. Nach den Versuchen darf die von einer Flächeneinheit ausströmende Lichtmenge das Sechsfache einer gewöhnlichen Steinkohlengasflamme betragen, ehe sie das Auge ermüdet; die achtfache bez. zwölffache Lichtausstrahlung aus gleicher Flächeneinheit kann dagegen von dem ungeschützten Auge schon nicht mehr ohne nachhaltige Beschädigung desselben ertragen werden. Die physiologische Beschaffenheit des Auges setzt also hier gewisse nicht überschreitbare Grenzen.

Die Vertheilung des gleich schönen, fast völlig weissen Lichtes auf eine grössere Fläche ist erreicht durch Verlegung der Gasströme. Während bei dem alten Brenner der Sauerstoff in das Innere der Flamme trat u. von einem Leuchtgascylinder umgeben war, nimmt jetzt d. Leuchtgas die centrale Stelle ein und der Sauerstoff bildet die äussere Hülle. Die Flammenform, welche früher einem schmalen, oben kegelartig zugespitzten Cylinder glich, hat heute die breitflächige Gestalt eines schottischen Brenners. Ein solcher von gewöhnlicher Form und Art (aus Speckstein) bildet auch die Grundlage für die bessere Flammenform, welche durch die eigenartige, nach vielfachen Versuchen erst festgestellte zweckmässigste Art der Sauerstoffzuführung auch im Wesentlichen erhalten wird. Je grösser die zugebrachte Sauerstoffmenge wird, desto kleiner wird die Flammenfläche, und je weniger Sauerstoff hinzugelassen wird, desto grösser gestaltet sich die Flamme. Wenn man schliesslich den Sauerstoffzutritt ganz abschliesst, so brennt die Leuchtgasflamme selbständig und regelmässig als Ergebniss der Verbrennung reichen Gases fort. Früher bei dem alten Brenner dagegen trat nach Absperrung des Sauerstoffstromes unter Bildung einer gestaltlosen Fackelflamme ein heftiges Russen beim Verbrennen des reichen Gases ein. Dies ist offenbar ein wesentlicher Fortschritt, weil man nie die grosse Unannehmlichkeit des Russens bei dem neuen Brenner zu befürchten hat, welche besonders die in Paris mit carburirtem Gas angestellten Versuche als einen wesentlichen Uebelstand hervorheben.

Die Beseitigung der Carburirung des Steinkohlengases an fast jeder einzelnen Beleuchtungsstelle, welche ebenfalls in Paris als ein wesentliches Hinderniss, als eine Vertheuerung der Sauerstoffbeleuchtung bezeichnet worden ist und als Hauptmotiv gegen die Einführung dieser Methode für

öffentliche Beleuchtung in den Vordergrund gestellt wurde, ist ein zweiter Vortheil, welcher in Wien zu Gunsten der neuen Methode durchgeführt wurde. In Paris bei den Versuchen konnte und wollte man sich nur der Carburirung des gewöhnlichen Steinkohlengases bedienen und da, wo man das theure, in stark comprimirtem Zustande transportirte Boghead-Cannelgas zu den Versuchen heranzog, konnte man nur zu Preisresultaten gelangen, welche die neue Methode als viel zu kostspielig erscheinen lassen mussten. Anders in Wien, wo man ein bestehendes Steinkohlengaswerk in seinem Betrieb für reiches Gas umwandelte, eine Sauerstoffgasfabrik daneben legte und nun mit den beiden Factoren arbeitete und rechnete, welche allein zur Beurtheilung des Werthes und der Vortheile der neuen Beleuchtungsmethode geeignet sind. Es bedurfte nicht mehr der vielen Künsteleien, welche damals in Paris noch nicht umgangen werden konnten; man arbeitete vielmehr in der einfachsten u. glattesten Weise und thut dies heute noch, ja von Tag zu Tag mit vervollkommneten Apparaten mehr und mehr.

Weiter sind die Regulirungsvorlagen für die Gaszuströmungen sowohl als die Leitung für diese so sinnreich abgeändert und vereinfacht, dass jeder Laternenanzünder ohne genauere Sachkenntniss, gerade wie bei der gewöhnlichen Gasbeleuchtung, die Apparate ohne vermehrte Gefahr handhaben kann. Der früher nicht mit Unrecht hervorgehobenen Explosionsgefahr bei Mischung der beiden Gasarten an unrechter Stelle ist gleichfalls sehr sicher an allen Rohrleitungen und anderen Theilen der Beleuchtungseinrichtungen der Art vorgebeugt, dass bei Entweichen einer der beiden Gasarten dieselbe fortgeführt wird, ohne mit der anderen in eine gefahrdrohende Berührung kommen zu können.

Nach den Versuchen tritt die vortheilhafte Wirkung des Sauerstoffes ein, wenn sein stündlicher Verbrauch annähernd die Hälfte des Verbrauches an schwerem Gas beträgt. Bei einer geringeren Sauerstoffzuführung wird die Lichtverdoppelung aus gleichen Mengen reichen Gases gerade so sehr vermindert, wie bei einer Sauerstoff verschwendenden vermehrten Zuführung. Der bei den Versuchen verwendete Sauerstoff war nie so rein, wie er nach dem Tessié du Mothay'schen Verfahren erzielt werden kann (er enthielt 26 bis 28 p. c. Stickstoff, während er gewöhnlich nur 12 p. c. enthalten soll). Die Versuche beweisen aber, dass man, was früher für diese Beleuchtungsmethode bestritten wurde, mit nicht völlig reinem Sauerstoffe sehr gute Resultate erzielt, und sie lassen vermuthen, dass Gleiches mit noch geringeren Mengen reinen Sauerstoffes zu erlangen sein werde. Es ist dies besonders deshalb zu beachten, weil gleiche Mengen reineren u. weniger reinen Sauerstoffes nach der Tessié'schen Methode in der Erzeugung genau gleiche Kosten verursachen, also durch reineren Sauerstoff die Kosten der Beleuchtung damit auch nicht erhöht werden. — Die Frage, ob die Sauerstoffbeleuchtung nicht eine weit grössere Hitze bei gleicher Lichterzeugung entwickelt als die Beleuchtung mit reichem Gas, ist bestimmt zu verneinen.

Zum Vergleich der Kosten der Sauerstoffbeleuchtung und der Beleuchtung mit reichem Gas oder Steinkohlengas fehlen noch einigermaassen sichere Anhaltspunkte. Man wird, wenn man nicht irren will, jedenfalls annehmen müssen, dass vorerst nur diejenigen Anstalten, ohne Rücksicht auf eine zu erwartende Ersparniss gegen die jetzt übliche Beleutung, Gebrauch von derselben machen werden, welche entweder, weil die Farbeunterscheidung für sie von grosser Wichtigkeit und diese bei der Sauerstoffbeleuchtung vollkommen ermöglicht ist (wie in Färbereien, Druckereien, Manufacturwaarenläden etc.), Vortheile in deren Anwendung finden oder welche bessere, reinere Farbenwirkungen erzielen wollen, wie Theater, Ballsäle u. dgl. m.

Jedenfalls kann das Princip der Sauerstoffgasbeleuchtung heute als ein ganz und glücklich gelöstes bezeichnet und ihm die beste Verbreitung auf dem für diese Beleuchtung geeigneten Felde gewünscht und vorausgesagt werden.

Aber auch von einem anderen allgemeineren Standpunkte aus verdient diese neue Methode wohl volle Beachtung. Von Tag zu Tag wird der Kohlenstoff theurer; denselben thunlichst völlig auszunutzen, ist längst Aufgabe und Ziel der Strebungen der meisten Industriezweige. Es wird mehr noch als heute auch Aufgabe der Beleuchtungsindustrie werden müssen. Die grösste Sparsamkeit in der Verwendung des Kohlenstoffes bei Erzielung der grösstmöglichen Lichtentwickelung aus ihm wird mehr als seither in's Auge gefasst werden müssen und hierzu ist, wie die angegebenen Versuche beweisen, ganz besonders die Sauerstoffbeleuchtung geeignet. (D. Ind.-Ztg. 1873. 335.)

Zur Dichtung von Röhren empfiehlt SOMMERVILLE, Ingenieur der Gasanstalt zu Dublin, folgende Einrichtung als die zweckmässigste. Die Röhren haben ausgebohrte Muffen u. abgedrehte Enden. An der inneren Seite der Muffe, sowie an der Aussenseite des abgedrehten Endes sind Nuthen angebracht, welche genau auf einander treffen, wenn die Röhren in einander gefügt sind, und somit einen hohlen Ring bilden, der sich um das Rohr herumzieht. Von diesem Ringe führt eine Bohrung nach aussen durch die Muffe hindurch, und durch die Bohrung wird der Ring mit Blei ausgegossen. (D. Ind.-Ztg. 1873. 378.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 41. **Chemisches Central-Blatt.** 8. October 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 1 1/3 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. Michaelis u. **O. Schifferdecker,** Ueber die *Existenz u. Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels.* Die Vff. erhielten den Vierfach-Chlorschwefel aus S_2Cl_2, indem sie denselben bei einer Temperatur von —20 bis —22° mit Chlor sättigten. Das Product bildet eine leicht bewegliche, gelbbraune Flüssigkeit, deren Farbe sich von der, vielmehr rothen, des Zweifach-Chlorschwefels wesentlich unterscheidet. Ausserhalb der Kältemischung verliert es sofort unter Aufkochen Chlor, sich dabei so stark abkühlend, dass das Gefäss, in welchem es enthalten, in eine Kältemischung von —10° hineingebracht, in der conc. Kochsalzlösung sich mit einer dicken Eiskruste umgab. Nach Aufhören des Kochens aus dieser Kältemischung herausgenommen zeigte der Chlorschwefel bei einer äusseren Temperatur von 0° noch eine Temperaturerniedrigung von —12°, die sich im Verlauf einer Stunde nur wenig erhöhte. Der Vierfach-Chlorschwefel dissociirt sich bei Temperaturen über —22° sehr rasch und zerfällt schon bei + 6,2° fast vollständig in Chlor und Zweifach-Chlorschwefel. Letzterer erleidet bei Temperaturen über 20° ebenfalls, aber viel langsamer verlaufende, Dissociation. Bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bilden sich zugleich Thionylchlorür $S\Theta Cl_2$ (dabei aber immer etwas Pyroschwefelsäurechlorid $S_2\Theta_5Cl_2$). Dieses Verhalten kann zur Darstellung des Thionylchlorürs angewandt werden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 993.)

A. Michaelis u. **O. Schifferdecker,** Ueber *Schwefeloxytetrachlorid.* Eine Verbindung von der Formel $S_2\Theta_3Cl_4$ entsteht durch Einwirkung von *Vierfach-Chlorschwefel auf Sulphurylhydroxylchlorid* nach:

$$SCl_4 + S\Theta_2.Cl.\Theta H = S\Theta_2.Cl.\Theta—SCl_3 + HCl.$$

Man kühlt durch Kochsalz und Schnee auf — 18° ab und leitet einen Strom trocknen Chlors ein. Das Schwefeloxytetrachlorid ist in völlig reinem Zustande eine weisse, krystallinische Masse, welche durch etwas anhängendes Chlor leicht gelblich gefärbt erscheint und dann dem Phosphorsuperchlorid täuschend ähnlich sieht. Der Geruch ist eigenthümlich, sehr reizend, die Schleimhäute stark afficirend. Mit kaltem Wasser zerfällt es nach der Gleichung:

$$S_2\Theta_3Cl_4 + 4\,\Theta H_2 = S\Theta_4H_2 + S\Theta_3H_2 + 4HCl.$$

Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur tritt ausserdem auch noch freier Schwefel auf und zwar umsomehr, je wärmer das Wasser ist. Es zischt mit dem Wasser wie Sulphurylhydroxylchlorid. In schlecht geschlossenen Gefässen od. unter einer Glocke neben Wasser zerfliesst es unter Entwicklung von HCl, Cl und $S\Theta_2$ zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche bei der Destillation Thioylchlorür und Pyroschwefelsäurechlorid lieferte. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst $S_2\Theta_4Cl_2$

$$S_2\Theta_3Cl_4 + \Theta H_2 = S_2\Theta_4Cl_2 + 2\,HCl,$$

welche letztere Verbindung dann theilweise nach der Gleichung, $S_2\Theta_4Cl_2 = 2\,S\Theta_2 + Cl_2$ zerfällt. — Das Schwefeloxytetrachlorid schmilzt bei 57° unter Entwicklung von Chlor und

schwefliger Säure, indem sich zugleich ein Theil in weissen feinen Nadeln (wie Eisblumen aussehend) verflüchtigt. Die entstandene Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten nur theilweise und besteht grösstentheils aus Thionylchlorür und Pyroschwefelsäureanhydrid:

$$4S_2O_3Cl_4 = S_2O_5Cl_2 + 5SOCl_2 + Cl_4 + SO_2.$$

Auch bei längerem Aufbewahren erleidet die Verbindung eine Veränderung, indem sie sich (auch in Glasröhren eingeschmolzen) in eine gelbe Flüssigkeit verwandelt. Dieselbe ist noch nicht untersucht; vielleicht besteht sie aus der theoretisch möglichen Isomeren $SOCl_3—O—SOCl$. Die Einwirkung auf Schwefelsäurehydrat und auf Schwefelkohlenstoff ist durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$S_2O_3Cl_4 + 2SO_4H_2 = 3SO_3HCl + SO_2 + HCl$$
$$7S_2O_3Cl_4 + 5CS_2 = 3COCl_2 + 2CO = 6SO_2 + 7S_2Cl + 4SOCl_2.$$

Besonders die letzte Umsetzung ist wegen der massenhaften Entwickelung von Phosgen bemerkenswerth. Auf Phosphorsuperchlorid wirkt die Verbindung selbst beim Erwärmen nicht ein. Auch durch Einwirkung von SO_3 auf sehr stark abgekühlten mit Chlor gesättigten Chlorschwefel bildet sich etwas einer festen Substanz, welche mit Schwefeltetrachlorid identisch zu sein scheint. Die Vf. behalten sich das weitere Studium des Schwefeloxytetrachlorids vor, und der eine von ihnen wird auch analoge Verbindungen, wie $SnCl_3—OSO_2Cl$, $CrO_2Cl—O—SO_2Cl$, darzustellen versuchen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 996.)

A. Michaelis u. **O. Schifferdecker**, *Darstellung von Sulphurylhydroxylchlorid.* So nennt Michaelis die *Monochlorschwefelsäure* Max Müller's (C.-Bl. 1873. 413), welcher Name ebenso unpassend ist, wie Monochloressigs. für Chloracetyl wäre etc. Die Darstellung gelingt leicht, wenn man Phosphorchlorür zu Schwefelsäure, durch welche ein ziemlich schneller Strom von Chlor hindurch geleitet wird, hinzutröpfeln lässt. Man braucht dann nicht Phosphorsuperchlorid darzustellen und vermeidet das lästige allmälige Eintragen der Verbindung in die Schwefelsäure. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3SO_4H_2 + PCl_5 = 3SO_3HCl + PO_3H + 2HCl.$$

Einmal mit etwas Schwefelsäure destillirt ist es vollkommen rein. (Ber. Chem. Ges. **6**. 997.)

H. Struve, Ueber die Einwirkung des *Zinkes auf Wasser.* Schönbein zeigte durch eine grosse Reihe von Versuchen, dass sich beim Zusammenschütteln verschiedener Metalle mit Wasser und Luft eine geringe Quantität *Wasserstoffhyperoxyd* erzeuge, das im Wasser durch verschiedene Reactionen auf's Deutlichste nachgewiesen werden kann. Die Quantität des gebildeten Wasserstoffhyperoxydes ist je nach den Metallen verschieden, aber immer nur bilden sich Spuren, einerlei wie lange auch die Zusammenwirkung von Metall, Wasser und Luft unterhalten war. Bei einer Wiederholung dieser Versuche fand Vf., dass in den meisten Fällen die Gegenwart der Luft keine nothwendige Bedingung sei, sondern dass schon die unmittelbare Einwirkung eines Metalles auf's Wasser hinreichend sei, um Spuren von Wasserstoffhyperoxyd hervorzurufen. Hiervon kann man sich leicht überzeugen durch Anwendung von Zink und Wasser, nachdem vorher durch Wasserstoffgas oder Kohlensäure bei Siedehitze die letzten Spuren von Luft aus dem Wasser und aus dem Apparate entfernt sind. Nach Abkühlung des Kolbens bilden sich nach einiger Zeit immer Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, die mit den von Schönbein angegebenen Reactionen nachzuweisen sind, so dass wir diese Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nur durch eine unmittelbare Einwirkung des Metalles auf's Wasser erklären können. Diese Versuche bildeten den Ausgangspunkt der Versuche über die Einwirkung des Zinkes auf Blutlösungen (s. u S. 650). (J. pr. Chem. [N.F.] **7**. 346.)

L. Meyer u. **R. Haass**, Darstellung *oxydfreien Molybdäns.* Dieses wird leicht erhalten, wenn man das unvollständig reducirte Metall in trocknem Chlorwasserstoffe erhitzt, wobei sich alles Oxyd in die von Debray entdeckte leicht flüchtige weisse Verbindung, $MoO_2 2HCl$, verwandelt, welche wahrscheinlich als ein Hydroxylchlorid des Molybdäns, $MoO(OH)_2Cl_2$, anzusehen ist. (Ber. Chem Ges. **6**. 991.)

Mac Ivor, Ueber die Einwirkung von *Chromyldichlorid auf Jod.* Das von Thorpe früher (C.-Bl. 1870. 197) beschriebene Chromchlorochranat, $C_3O_6Cl_2$, entsteht auch durch die genannte Reaction nach der Gleichung $3CrO_2Cl_2 + 2J_2 = Cr_3O_6Cl_2 + 4JCl$. Bei der Destillation des Reactionsproductes entweicht das Chlorjod u. ein nicht flüchtiger, schwarzer, bröcklicher, amorpher, geruchloser, sehr hygroskopischer Rückstand bleibt in der Retorte. Er ist leicht löslich in Wasser unter Entwicklung von freiem Chlor; ebenfalls löslich in Chlorkohlenstoff, sowie in starker Salzsäure; in letzterem Falle wird beim Erhitzen Chlor frei. Die Flüssigkeit wird gelbgrün und zuletzt schön grün wie Chromchlorid. Durch Kochen mit verdünntem wässrigen Ammoniak wird Chromsäure und Chlor abgespalten, während Chromoxyd als ein grünlich braunes Pulver niederfällt. Bei starkem Erhitzen an freier Luft zersetzt sich der Körper in Chromoxyd, Sauerstoff und Chlor. In trocknem Sauerstoffgase erhitzt, verbrennt er unter Entstehung von Chromoxyd, Wasser u. Salzsäure (Chem. N. **28**. 138.)

L. P. Liechti u. **Bernh. Kempe**, Ueber die *Chloride des Molybdäns.* Durch Einwir-

kung von trocknem, völlig luftfreiem Chlor auf reines Molybdän wird das früher für Tetrachlorid gehaltene schwarze *Molybdänpentachlorid*, $MoCl_5$, erhalten, welches bei möglichst niedriger Temperatur, etwa 250° C., durch Wasserstoff reducirt das rothe schwerflüchtige Molybdäntrichlorid, $MoCl_3$, liefert. Dieses in sauerstofffreier Kohlens. geglüht, spaltet sich nach der Gleichung $Mo_2Cl_6 = MoCl_2 + MoCl_4$, in zurückbleibendes gelbes *Molybdändichlorid*, $MoCl_2$, und sublimirendes oder vom Kohlensäurestrome fortgerissenes braunes *Molybdäntetrachlorid*, $MoCl_4$. Von diesen vier Chloriden ist nur das Pentachlorid deutlich krystallisirt u. ohne Zersetzung schmelzbar u. flüchtig. Seine Dampfdichte wurde bekanntlich von Debray zu 9,46 gefunden, entsprechend dem Moleculargewichte $MoCl_5 = 272,7$. Geschmolzen erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen, rein schwarzen, dem Jode ähnlichen Masse. Ein grüner Schiller, den ihm Debray zuschreibt, zeigt einen Gehalt an Oxychlorid an. Sein Dampf ist dunkelbraunroth. Das schwefelgelbe Dichlorid und das rothe, dem amorphen Phosphor täuschend ähnliche Trichlorid wurden nur amorph, das Tetrachlorid als undeutlich krystallinisches braunes Sublimat erhalten. In einer indifferenten Atmosphäre von Kohlensäure verträgt das Dichlorid helle Rothgluth, ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen; das Trichlorid zerfällt unter diesen Bedingungen zu Di- und Tetrachlorid, das wieder erhitzt in zurückbleibendes Trichlorid und sublimirendes Pentachlorid zerlegt wird. An der Luft sind das Di- und Trichlorid bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen unveränderlich und in Wasser unlöslich; das Tetra- und Pentachlorid dagegen sind gegen Sauerstoff und besonders gegen Feuchtigkeit ganz ausserordentlich empfindlich, so dass ihre sichere Handhabung grosse Schwierigkeiten hat. Das Dichlorid ist sogar in Salpetersäure unlöslich, in der die übrigen alle löslich sind; es wird dagegen, wie schon Blomstrand beobachtete, von starker Salzsäure in der Hitze leicht gelöst und krystallisirt beim Erkalten in langen, glänzenden gelben Nadeln wieder aus, welche die Zusammensetzung $Mo_2Cl_4,3H_2O$ haben. Bei 100° getrocknet verlieren dieselben, ohne zu zerfallen, zwei Drittel des Wassers, jedoch auch etwas Salzsäure. Bei etwas höherer Temperatur ist der Verlust an Salzsäure beträchtlicher, der grösste Theil des Salzes verwandelt sich jedoch in wasserfreies $MoCl_2$, das die Form der Krystalle beibehält und aus Salzsäure wieder krystallisirt erhalten werden kann. (Ber. Chem. Ges. **6**. 991.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

G. H. B. Bakhoven, Ueber einen *neuen Amylalkohol.* Wenn man aus dem Amylalkohol, wie man ihn im Handel findet, mittels Schwefelsäure Amylschwefelsäure bereitet und aus der letzteren Säure Bariumamylsulphat bildet, wird die Art des Salzes bestimmt durch: 1. die Quantität der Schwefelsäure und 2. die Temperatur bei der Mischung. Bei ungleichen Quantitäten des Alkohols und der Schwefelsäure scheidet sich ein Theil der Amylschwefelsäure mit Zersetzungsproducten, als eine Flüssigkeit von ölichter Consistenz ab. Diese letztere, abgesondert in Wasser geschüttet und neutralisirt, giebt Salze, welche an Drehungsrichtung verschieden sind von den Salzen, die durch Neutralisation der sofort in Wasser aufgelösten Amylschwefelsäure entstanden sind. So wird nicht blos ein links wirksames, sondern auch ein rechts wirksames Salz (und aus diesem ein rechts und links drehender Amylalkohol) erlangt. Die Zusammensetzung dieser Salze ist die nämliche. — Destillation des Amylalkohols mit Ueberschuss von Natronlauge giebt einen optisch rechts wirksamen Amylalkohol. Das Drehungsvermögen des Radicals C_5H_{11} ist im Bariumamylsulphat fünfmal grösser als unter übrigens gleichen Umständen in dem aus diesem Salze bereiteten Alkohol. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 325.)

B. Tollens, Ueber die *Dibrompropionsäure.* Die zuerst von Friedel und Machuca aus Brom und Propionsäure dargestellte Dibrompropionsäure oder die α-Säure ist verschieden von der isomeren β-Säure aus Allylalkoholbromür, wie die von Philippi ausgeführte genaue Untersuchung der Salze und Aether gezeigt hat; sie giebt ferner mit Wasserstoff Propions., während jene Akrylsäure liefert. Mit Kali bildet sie unter HBr-Verlust Monobromakrylsäure, $C_3H_3BrO_2$, und zu dieser addirt sich von neuem HBr und entsteht Dibrompropionsäure, aber nicht wieder die α-Säure, sondern die isomere β-Säure. Letzteres ist von Wichtigkeit, da es die analoge Constitution von α- und β-Säure beweist, besonders die Existenz der Carboxylgruppe in der β-Säure und folglich ebenfalls in der daraus entstehenden Akrylsäure, was bestritten war. **Wagner u. T.** haben weiter die aus β-Dibrompropionsäure mit Kali entstehende *Monobromakrylsäure* genau untersucht und sie sehr ähnlich der obigen gefunden, sie bildet wie jene beim Addiren von HBr β-Dibrompropionsäure, dagegen ist ihr Kaliumsalz ganz verschieden. Diese Thatsachen mit den von Philippi gefundenen zusammengenommen lassen sich nur erklären unter Annahme der Formeln:

CH_3	CH_2	CH_3	CH_2Br	CH_2	$CHBr$
|	‖	|	|	‖	‖
CH_2	CH	CBr_2	$CHBr$	CBr	CH
|	|	|	|	|	|
$COOH$	$COOH$	$COOH$	$COOH$	$COOH$	$COOH$
Propions.	Akryls.	α-Dibrom-propions.	β-Dibrom-propions.	α-Monobrom-akryls.	β-Monobrom-akryls.

Bei diesen Reactionen hat Wagner weiter gallertartige Massen erhalten, welche durch nochmaligen Austritt von HBr sich bilden, und nachgewiesen, dass sie stets die Formel $C_3H_4O_2$ oder $C_3H_2O_2 + H_2O_2$ besitzen od. wahrscheinlicher $C_6H_8O_6$ oder ein Vielfaches dieser Formel. Einstweilen möchte der Name Akryl-Colloid bezeichnend sein. (Tagebl. d. Naturf.-Vers.-Z. z. Wiesb. 46.)

Ernst Fahlberg, Ueber *Oxyessigsäure (Glykolsäure)*. Vor längerer Zeit veröffentlichte Wurtz (Ann. Chem. Pharm. **103**. 367) eine Arbeit, in welcher er auf die Möglichkeit zweier isomeren Glykolsäuren hinwies. Später stellte Drechsel (C.-Bl. 1864. 6) Beobachtungen an, welche zu Resultaten führten, die geeignet waren „diese Ansicht zu bestätigen und es versuchte darauf Kolbe (C.-Bl. 1864. 5) die Existenz dieser Verbindungen durch Annahme einer Oxymethylkohlensäure, CH_3OCOOH, und einer Methoxylkohlensäure, $CH_2OHCOOH$, theoretisch wahrscheinlich zu machen. Da die späteren Arbeiten über die Säure selbst, sowie über deren Salze wenig übereinstimmend sind, hat Vf. den Gegenstand einer genaueren experimentellen Prüfung unterworfen. Das Material zu dieser Untersuchung lieferten die Mutterlaugen von der Knallquecksilberfabrication, in welchen die Säure, wie schon Cloez (C.-Bl. 1852. 291) gezeigt (welcher sie als Homolactinsäure bezeichnete) enthalten ist. Ausserdem hat er noch die von Kekulé aus Monochloressigsäure, sowie die aus Alkohol durch Oxydation mit Salpetersäure entstehende Säure dargestellt und beide mit derjenigen, welche aus den Mutterlaugen der Knallquecksilberfabrication erhalten wurden, verglichen. Es folgt hierauf eine genaue Beschreibung der Darstellungsmethoden der Oxyessigsäure selbst, sowie eine Charakteristik des Oxysäureanhydrids, des neutralen und basischen Bleisalzes, der Zink-, Kupfer- und Thalliumsalze sowie des Aethyläthers; ferner die Resultate der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und des fünfach Chlorphosphors auf Oxyessigsäure und deren Aethyläther. Die hierdurch gewonnenen Thatsachen sind in hohem Grade geeignet, die vielseitig ausgesprochene Ansicht von der Existenz zweier isomeren Glykolsäuren zu widerlegen. Denn 1. die nach den verschiedenen Methoden dargestellte Oxyessigsäure krystallisirt stets, wenn sie vollkommen rein ist. 2. Sie giebt stets gleiche Salze, Anhydride und Aether. 3. Fünffach Chlorphosphor liefert bei Einwirkung auf die auf verschiedene Weise dargestellte Oxyessigsäure dieselben Producte und zwar: bei Einwirkung in der Kälte das Chlorid der Säure $= CH_2HOCOCl$, dagegen beim Ueberhitzen auf 120° Chloracetylchlorid. 4. In Oxyessigäther wird von fünffach Chlorphosphor in der Kälte die Aethylgruppe nicht angegriffen, es bildet sich der Aether der Monochloressigsäure, der in der Wärme bei einem Ueberschusse an fünffach Chlorphosphor eine Spaltung in Chloräthyl und Chloracetylchlorid erleidet. (J. p. Chem. [N.F.] **7**. 329.)

A. Borodin, Ueber einen *neuen Abkömmling des Valerals*. Vf. erhielt durch Einwirkung von festem Kali auf *Valeral* u. *Oenanthol* bei 0° polymere Verbindungen, welche dem Wurtz'schen Aldol analog sind. Es sind farblose, dicke und zähe Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen leicht unter Wasserverlust in entsprechende Condensationsproducte übergehen. (Die dem Valeral polymere Verbindung giebt hierbei einen Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$, und einen neutralen Körper, $C_{20}H_{38}O_2$; die dem Oenanthol polymere Verbindung entsprechende Condensationsproducte $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{54}O_3$.) Sie liefern beim Erhitzen wieder die entsprechenden Aldehyde, aus denen sie entstanden sind. Vf. giebt über das aus dem Valeral erhaltene Product noch an, dass es ähnlich wie der Aldol beim Erhitzen ausserordentlich zähe wird; ferner, dass sich auch aus ihm, wie aus dem Aldol nach längerer Zeit unter gewissen Umständen Krystalle absetzen. Diese sind farblose vierseitige Prismen, spröde, leicht zerreiblich, im höchsten Grade elektrisch, in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich, sintern bei 65° zusammen, schmelzen bei 70° und verwandeln sich beim Erhitzen auf 100° in zugeschmolzener Röhre wieder in die ursprüngliche polymere Verbindung. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, geben sie Valeral, dann den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und zuletzt das Condensationsproduct $C_{20}H_{38}O_3$. Die Analyse ergab für die Krystalle die Formel $C_{30}H_{42}O_5$. Sie können demnach als das Hydrat der polymeren Verbindung von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{20}O_2)_2H_2O$ betrachtet werden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 982.)

Reihe der aromatischen Körper etc.

Em. Kachel u. Rud. Fittig, Untersuchungen über die *Sorbinsäure*. Das früher von Fittig und Barringer (C.-Bl. 1872. 345) dargestellte *Sorbinsäuretetrabromid*, welches durch Zusammenreiben von Sorbinsäure mit Brom unter Wasser erhalten worden war, ist von den

Vffn. genauer untersucht worden. Sie machen zunächst Angaben über eine bessere Darstellungsweise u. beschreiben dann das Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Barium-, Calcium- und Zinksalz, welche mit Wasser krystallisiren und im wasserfreien Zustande die Zusammensetzung der Tetrabromcapronsäuresalze besitzen. Beim Erhitzen zersetzen sich diese [illegible]e und zwar ein Theil allmälig unter Freiwerdung von Bromwasserstoff, welcher dann [illegible] Bildung von Bromkalium aus dem unzersetzten Salze das Tetrabromid wieder ab[illegible]idet, so dass ein beträchtlicher Theil des letzteren nach dem Kochen in freiem Zustande [illegible]eder gewonnen wird. Um diese Nebenreaction zu verhüten, wurde nach mehreren anderen Versuchen kohlens. Baryt zur Sättigung der Bromwasserstoffsäure hinzugesetzt. Hierbei zeigte sich, dass beim Kochen äusserst heftig riechende und die Augen stark angreifende Dämpfe entwichen, welche sich zu einer neutralen wasserhellen Flüssigkeit verdichteten. Der Geruch u. die sonstigen Eigenschaften erinnerten durchaus an Akrolein; doch konnte dessen Identität nicht festgestellt werden wegen Mangel an Material. Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) scheint so auf das Tetrabromid einzuwirken, dass er zunächst alles Brom unter Regenerirung von Sorbinsäurs. beseitigt, worauf dann Addition von Wasserstoff, aber nur von 2 At. erfolgt, so dass *Hydrosorbinsäure* (a. a. O.) das Endproduct der Reaction ist.

Sorbinsäuredibromid (Dibromhydrosorbinsäure), deren Darstellung früher nicht gelungen war, wurde jetzt nach einer abgeänderten Darstellungsweise ebenfalls erhalten. Dasselbe bildet kleine, glänzende, blätterige Krystalle, obgleich sie wasserfrei sind, doch beim Verweilen über Schwefelsäure ein mattes, fast verwittertes Aussehen annehmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 94—95°. In Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und heissem käuflichen Benzin löst sich die Verbindung leicht. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie zuerst zu einem klaren Oele, welches sich bei längerem Kochen mit ziemlich viel Wasser vollkommen löst. Diese Lösung trübt sich beim Erkalten vollkommen milchig u. scheidet beim Stehen die unveränderte Verbindung in kleinen Blättchen wieder ab. Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde zu gleicher Zeit eine flüssige Verbindung erhalten, deren Isolirung bis jetzt noch nicht möglich war, so dass die Vff. Angaben darüber nicht machen können. Möglicher Weise ist sie mit dem krystallinischen Dibromid isomer.

Hydrosorbinsäure. Eine frühere Angabe der Vff., dass die Hydrosorbinsäure mit schmelzendem Kalihydrat nur Buttersäure giebt, berichtigen dieselben jetzt dahin, dass ausser der Buttersäure auch Essigsäure entsteht, welche letztere sie früher wegen Anwendung einer unzulänglichen Trennungsmethode übersehen hatten. Die Buttersäure erwies sich als normale. Die Hydrosorbinsäure wird demnach durch schmelzendes Kalihydrat in normale Buttersäure und Essigsäure gespalten. Die gleiche Zersetzung erleiden die beiden isomeren Säuren, die *Aethylcrotonsäure* und die *Brenzterebinsäure.* Von der Aethylcrotonsäure ist die Hydrosorbinsäure bestimmt verschieden, aber es ist möglich, dass sie mit der Brenzterebinsäure identisch ist. Die Differenz im Siedepunkte und spec. Gew. kann von einer mangelhaften Untersuchung der letztere Säure herrühren. Die Vff. beabsichtigen, die Brenzterebinsäure mit in den Kreis ihrer Untersuchung hineinzuziehen und sie genau mit der Hydrosorbinsäure zu vergleichen. (Ann. Chem. Pharm. **168.** 276.)

Limpricht u. **Gerver**, Ueber *Sulpho-Orthotoluidinsäure.* Diese wurde aus Pseudotoluidin (aus der Fabrik von Martius) erhalten, indem man dasselbe mit reiner rauchender Schwefelsäure behandelte. Hierbei entstanden zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung C_7H_8N,SO_3H, von welchen die eine gut krystallisirt und schwer löslich in Wasser ist, die andere aus der syrupförmigen Mutterlauge in undeutlichen, in Wasser sehr leicht löslichen Mengen sich absetzt. Nur die erste schwerer lösliche Säure wurde in zur Untersuchung hinreichender Menge gewonnen. Sie ist die Sulpho-Orthotoluidinsäure. Sie krystallisirt in gelblichen, schief rhombischen Tafeln od. Säulen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das beim Liegen an der Luft theilweise, bei 120° vollständig entweicht. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, bei 17,5° nehmen 100 Thl. Wasser 6,46 Thl. der krystallisirten Säure auf, in vedünntem Weingeist ist sie wenig, in absolutem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform nicht löslich. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sie sich in ziemlich hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Kaliumsalz mit $^1/_2H_2O$, leicht lösliche, atlasglänzende Krystalle; Natriumsalz mit H_2O, federförmige Krystalle; Bariumsalz mit $3H_2O$, leicht lösliche sechsseitige Säulen; Bleisalz mit $1^1/_2H_2O$ (?), derbe sechsseitige Säulen; Silbersalz, schwer lösliche weisse Blättchen. Die Säure liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Pseudotoluidin, giebt mit Brom *Tribromtoluidin* und *gebromte Sulpho-Orthotoluidinsäure*, $C_7H_6Br_2NSO_3H,H_2O$, welche in langen weissen Nadeln krystallisirt. Deren: Bariumsalz mit $4H_2O$, lange weisse Nadeln; Bleisalz mit $3H_2O$, ziemlich schwer lösliche Säulen; Silbersalz, weisser aus Nadeln bestehender Niederschlag. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulpho-Orthotoluidinsäure erhielt man eine *Diazoverbindung.* $C_7H_6N_2SO_3$, aus der man dann nach den Griess'schen Methoden *Sulphotoluolsäure, Sulphobromtoluolsäure* u. *Sulphokresolsäure* darstellte. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1003.)

G. Goldschmiedt, Ueber die *Verbindungen von Bromal und Chloral mit Benzol. Di-*

phenyltribromäthan entsteht durch Einwirkung von Bromal und Benzol bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure, nach

$$2(\Theta_6H_6) + \Theta Br_3,C\Theta H = (\Theta_6H_5)_2H\Theta.\Theta Br_3 + H_2\Theta.$$

Nadel- oder blättchenförmige Krystalle, bei 89° schmelzend, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Eisessig und Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Benzol und Anilin weniger leicht löslich; beim Erhitzen Bromwasserstoffsäure gebend und beim Erhitzen mit Kalk Diphenylgeruch entwickelnd. Krystallform nach **Hintze's** Messungen monoklinisch. — *Diphenyltrichloräthan*, schon von Baeyer (C.-Bl. 1873. 203) beschrieben, verhält sich der entsprechenden Bromverbindung ähnlich. — *Diphenyldibromäthylen*, $(\Theta_6H_5)_2\Theta.\Theta Br_2$, entsteht durch Kochen von Diphenyltribromäthan mit alkoholischer Kalilauge, sowie auch noch auf verschiedene andere Weise, z.B. durch trockne Destillation und durch Einwirkung von essigs. Silber nach:

$$(\Theta_6H_5)_2H\Theta.\Theta Br_3 + \Theta_2H_3\Theta_2Ag = (\Theta_6H_5)_2\Theta.\Theta Br_2 + BrAg + \Theta_2H_4\Theta_2.$$

Mit Brom giebt es kein Additionsproduct, schmilzt bei 83° u. siedet über 300°. Von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff wird es leicht, weniger von Benzol und Alkohol gelöst. — *Diphenyldichloräthylen* wurde schon von Baeyer (C.-Bl. 1873. 436) dargestellt. Es ist beinahe ohne Zersetzung destillirbar, leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol und Benzol; krystallisirt aus heissem Alkohol in langen flachen Prismen, aus kaltem in sehr schön ausgebildeten Säulen, aus Aether-Alkohol in sehr langen Nadeln.

Versuche, welche zum Zwecke hatten, den dem Diphenyltribromäthan entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen, sind noch zu keinem sicheren Abschlusse gelangt. Mit Jodwasserstoffsäure gab das Diphenyltribromäthan noch ein bromhaltiges Product (unbestimmt ob Diphenyldibromäthan oder Diphenyldibromäthylen). Mit Natriumamalgam wurde ein fast bromfreies Product erhalten und durch Einwirkung von Zinkstaub auf Diphenyltrichloräthan ein krystallinisches Product, welches bei 120° schmilzt und sich direct mit Brom verbindet. Die Analyse ergab $\Theta_{14}H_{12}$. Der Körper scheint identisch mit dem Stilben zu sein. Ueber seine Entstehung spricht Vf. nichts Bestimmtes aus; vielleicht verläuft sie nach:

$$2(\Theta_6H_5)_2\Theta H.\Theta Cl_3 + H_4 = \Theta_{14}H_{12} + 2\Theta_6H_6 + 2\Theta HCl_3.$$

(Ber. Chem. Ges. **6**. 985.)

C. Engler, Ueber das *Anilido-Acetonitril*. *Anilidoacetonitril*, $N:\Theta.\Theta H_2,\left\{N\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$, wird erhalten durch Einwirkung von Anilin auf Monochloracetonitril, welches letztere wiederum durch Destillation eines Gemisches molecularer Mengen Chloracetamid und wasserfreier Phosphorsäure entsteht. Spec. Gew. 1,193 bei 20°. Siedep. 126—127°. Die Verbindung konnte nicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden. Sie bildet, wie sie erhalten wurde, ein dickes gelb gefärbtes Oel, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol, Aether und in conc. Säuren löst. Da sie sich beim Destilliren theilweise zersetzt, so wurde sie zur Analyse nur einige Stunden lang auf 105° erhitzt. Sie giebt Salze mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure. Nur ersteres wurde als eine weisse krystallinische Masse erhalten. Die letzteren drei sind nicht krystallisirbar. Beim Erhitzen der Base mit conc. Kalilauge wird sie unter theilweiser Lösung und unter Ammoniakentwicklung zersetzt, und beim Erkalten scheidet sich aus der alkalischen Lauge eine in feinen Nadeln krystallisirende farblose Verbindung aus, die ihren Eigenschaften wie ihrer Entstehungsweise nach höchst wahrscheinlich *Phenylglykokoll* ist:

$$N\Theta_2H_2\left\{N\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\} + 2H_2\Theta = NH_3 + \Theta H_2\left\{\begin{matrix}\left\{N\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\\\Theta\Theta_2H\end{matrix}\right.$$

Als Zwischenproduct entsteht ein äusserst penetrant riechender Körper, der nicht isolirt wurde, aber vielleicht Anilidoacetamid ist, welches dann beim weiteren Erhitzen mit Kalilauge das erwähnte Phenylglykokoll bilden kann. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1003.)

A. Emmerling u. **C. Engler**, Notiz über die *Reductionsproducte des Acetophenons mit Natriumamalgam*. Die Vff. berichten zunächst, dass der früher (C.-Bl. 1871. 193.) von ihnen beschriebene Aethylbenzolalkohol nicht dieser Alkohol, sondern das *Pinakon des Acetophenons* ist, welche beiden Verbindungen sich, abgesehen von dem doppelt so grossen Moleculargewichte des Pinakons nur durch ein Atom Wasserstoff von einander unterscheiden:

$$\Theta_6H_5,\Theta^{H}_{\Theta H}.\Theta H_3 \qquad \left\{\Theta_6H_5\,\Theta^{\Theta}_{H}.\Theta H_3\right\}_2$$

Aethylenbenzolalkohol. Pinakon d. Acetophenons.

Neuere Darstellungen des Pinakons lieferten dasselbe in Form langer spiessiger Krystalle oder kurzer Prismen, beinahe würfelförmig, durch Octaëderflächen an den Ecken stark abgestumpft. Phosphorpentachlorid wirkt auf das Pinakon ein und bildet ein Chlorid,

welches, wenn die Pinakonbindung durch den Sauerstoff stattfindet, höchst wahrscheinlich identisch ist mit dem aus dem Acetophenonalkohol zu erhaltenden Chlorid: $\Theta_6H_5.\Theta^{H}_{Cl}.\Theta H_3$.

Der *secundäre Aethylenbenzolalkohol*, $\Theta_6H_5.\Theta^{H}_{\Theta H}.\Theta H_3$, entsteht neben dem Pinakon bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige alkoholische Lösung des Acetophenons. Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruche; er ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Sein spec. Gew. ist 1,013. sein Siedepunkt liegt bei 202—203°. Trocknes salzs. Gas wirkt schon in der Kälte unter Bildung eines Chlorides darauf ein, während gleichzeitig Wasser entsteht. Das gebildete Chlorid setzt sich mit Alkohol leicht um, sehr schwer dagegen mit Ammoniak. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1005.)

Mase Shepard Southworth, Untersuchungen über die *isomeren Kresole* mit Rücksicht auf das *Vorkommen derselben im Steinkohlentheer*. Borgmann hat durch Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kalium auf das Kresol des Steinkohlentheers ein Trichlortoluchinon erhalten (Ann. Chem. Pharm. **152**. 248.) Das Steinkohlentheerkresol ist aber unzweifelhaft ein Gemenge von mindestens zwei isomeren Verbindungen. Auch geben die Versuche von Borgmann keine Anhaltspunkte, um zu entscheiden, von welchem Kresol das von ihm beschriebene Trichlortoluchinon sich ableitet. Vf. hat daher die Versuche von Borgmann mit reinem Kresol wiederholt.

1. *Metakresol*. Mit diesem Namen bezeichnet Vf. die von Engelhart u. Latschinoff (C.-Bl. 1869. 845) aus dem Thymol mit Phosphorsäureanhydrid erhaltene, γ-Kresol benannte Verbindung. Dass diese der Meta-(Isophtalsäure-) Reihe angehört, folgt daraus, dass sie nach Barth durch schmelzendes Kalihydrat in gewöhnliche Oxybenzoësäure umgewandelt wird. Es wurde nach den Angaben von Engelhart u. Latschinoff rein dargestellt. Durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhielt Vf. eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Dichlortoluchinons und nicht, wie Borgmann, eine Trichlorverbindung. Er bezeichnet es der Abstammung entsprechend als *Dichlortolumetachinon*. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben durchsichtigen Tafeln, welche sich am Lichte allmälig bräunen. Es ist in Wasser wenig löslich, in kaltem Alkohol ziemlich, in siedendem und in Aether sehr leicht löslich. Es lässt sich sublimiren, aber selbst bei sehr vorsichtigem Erhitzen zersetzt sich ein Theil. Der Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, da schon bei wenig über 100° Sublimation und theilweise Zersetzung stattfand. In Natronlauge löst es sich unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit. Durch schweflige Säure verwandelt es sich leicht in das Dichlortolumetahydrochinon, $\Theta_6HCl_2\begin{cases}\Theta H_3\\(\Theta H)_2\end{cases}$, welches aus Wasser in langen glänzenden, zu Büscheln vereinigten, farblosen Nadeln krystallisirt, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser ist, wenig in kaltem, leicht in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 167—169° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Mit Chloracetyl bildet es einen Essigäther, der aus Alkohol in kleinen farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 122—124°.

2. *Parakresol*. Dasselbe wurde durch Schmelzen von ganz reinem, gross krystallisirtem toluolparasulphosaurem Kalium mit Kalihydrat dargestellt. Bei der gleichen Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wurde nur eine dickflüssige, nicht krystallinische, roth gefärbte Masse erhalten, über deren Zusammenhang durch die Analyse nichts Sicheres festzustellen war. Mit schwefliger Säure fand keine bemerkenswerthe Veränderung statt und es bildete sich keine Spur einer in Wasser löslichen Hydrochinonverbindung. Vf. glaubt, mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dass die erwähnte dickflüssige Masse weder ein gechlortes Chinon war, noch ein solches enthielt.

3. *Orthokresol* wurde aus toluolorthosulphos. Kalium bereitet. Es gab bei der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali schöne, glänzende, durchsichtige, gelbe Blätter, welche nach der Analyse ein Gemenge von *Di-* u. *Trichlortoluorthochinon* waren. Ganz dasselbe analytische Resultat hatte Borgmann bei seinem aus Steinkohlentheerkresol dargestellten Chinone erhalten. Als man das Gemenge der Chinone mit schwefliger Säure behandelte, erhielt man, weniger leicht als bei der Metaverbindung, die entsprechenden Hydrochinone. Das *Dichlortoluorthohydrochinon*, $\Theta_6HCl_2\begin{cases}\Theta H_3\\(\Theta H)_2\end{cases}$, bildet weisse federige Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Es schmilzt zwischen 119 und 121° zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt leicht in sehr schönen, glänzenden farblosen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Alle diese Eigenschaften unterscheiden es scharf von der aus Metakresol entstehenden isomeren Verbindung. Das *Trichlortoluorthohydrochinon* bildet farblose, lange, nadelförmige Krystalle mit dem Schmelzpunkte 211—212°. Dieser Schmelzpunkt ist derselbe, welchen Borgmann bei seinem aus Steinkohlentheerkresol erhaltenen Trichlorhydrochinon fand, und da auch die anderen Eigenschaften der obigen Verbindung mit den von Borgmann beobachteten vollkommen übereinstimmen, so darf man wohl die beiden Körper

für identisch ansehen. Daraus aber würde folgen, dass die Verbindung von BORGMANN ebenfalls aus Orthokresol entstanden und dass dieses ein wesentlicher Bestandtheil des Kresols aus Steinkohlentheer ist. (Ann. Chem. Pharm. **168**. 267.)

Jacquemin zeigt, dass *Eisensalze* durch *Pyrogallussäure* nur dann gebläut werden, wenn sie Eisenoxyd enthalten; reine Oxydulsalze geben nur eine milchigweisse Trübung. (C. r. **77**. 593.)

Tollens, Ueber die *Verbindungen von Stärke mit Kali u. Natron*. Die aus Stärke mit Alkalien entstehende Gallerte wurde mit Alkohol und Aether gefällt und gewaschen und gab Zahlen, welche auf Verbindungen von 1 At. Kalium und Natrium mit 4 oder 5 Mol. Stärke passen, was also auf eine Formel mit 24 oder 30 At. Kohlenstoff deutet, doch behält sich Vf. die bestimmtere Entscheidung vor. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 47.)

Tollens u. **v. Grote** haben durch *Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure* entstehende Säure untersucht und durch Ausschütteln des von Schwefelsäure befreiten und eingedampften Liquidums mit Aether eine syrupförmige Säure und hieraus ein schön krystallisirtes Zinksalz von der Formel $C_5H_7O_3Zn$ erhalten, was einer wasserstoffärmeren Milchsäure der Valerylreihe entspricht. Auch das Kalk- und Silbersalz krystallisiren gut. In welchem Verhältnisse diese Säure zur Glucinsäure steht, ist noch nicht untersucht. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 47.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

H. v. Perger, Ueber die *Schädlichkeit des Idrianer Hüttenrauches*. (Oesterr. Ztschr. **21**. 221. 231. 279. 286. 297.)

H. Ritthausen, u. **R. Pott**, Untersuchungen über den *Einfluss einer an Stickstoff und Phosphorsäure reichen Düngung auf die Zusammensetzung der Pflanze und der Samen von Sommerweizen*. Diese Versuche haben mit hinlänglicher Deutlichkeit die aus anderweiten Untersuchungen schon bekannte Erfahrung bestätigt, dass bei vermehrter Zufuhr von Stickstoffnahrung, sei es in Folge directer Düngung des Bodens mit stickstoffreichen Substanzen od. in Folge der Einwirkung anderer zur Düngung verwandten Materien auf den im Boden in unlöslicher oder schwer löslicher Verbindung vorhandenen Stickstoff, die Bildung von Proteïnstoffen in den Pflanzen erheblich gesteigert wird, so dass Pflanzenmassen bisweilen von beträchtlich höherem Gehalte an diesen Substanzen erzeugt werden. Ferner ergab sich speciell in Bezug auf die Samen: 1. dass durch verstärkte Düngung mit Ammoniaksalz od. salpeters. Salzen stickstoff- und kleberreiche Samen erzeugt werden, wie dies bereits von HERMBSTÄDT und BOUSSINGAULT dargethan wurde; 2. dass bei gleichzeitiger Stickstoff- und Phosphorsäuredüngung, gegenüber der Stickstoffdüngung allein, die Zunahme des Stickstoffes in den Samen noch wesentlich gesteigert werden kann; 3. dass die Phosphorsäure für sich allein auf eine vermehrte Bildung von Proteïnstoffen hinwirkt, ohne dass der Gehalt der Körner an dieser Substanz wesentlich steigt; 4. dass das Verhältniss von Phosphorsäure und Stickstoff in den stickstoffreichen Weizen nicht wie 1 : 2 ist, sondern, wie bereits von RITTHAUSEN und DITTMAR dargethan ist (RITTHAUSEN, die Eiweisskörper u. s. w. S. 78—79) sich dem N-gehalte dieser Samen entsprechend verändert, so dass er schwankt von 1 : 2,6 bis 3,0. (Landwirthsch. Vers.-St. **16**. 384.)

Schlesinger, Mikroskopische und chemische Untersuchungen über die *Fasern einiger Bromeliaceen*. Vf. beschreibt und erläutert durch Abbildungen die Fasern von Helecodea Leopoldi Lem. u. Macrochordion tinctorium u. schliesst daran einige Bemerkungen über das Verhalten derselben zu den gebräuchlichen Reagentien. Die Fasern der erstgenannten Pflanze schwellen mit Kupferoxydammoniak auf, drehen sich dabei um ihre Axe und bilden Schlingen und Knoten, andere blasen sich wellenförmig auf, während sich ihr Inhalt löst. Mit alkoholischer Jodlösung und darauf mit etwas verdünnter Schwefelsäure behandelt, nehmen die Fasern eine gelbrothe Färbung an; durch conc. Schwefelsäure werden sie rasch zersetzt; durch Salpetersäure färben sie sich gelblich (nicht roth wie die Fasern des neuseeländischen Flachses); durch Natronlauge werden die einzelnen Fasern leicht von einander getrennt, so dass man ihre beträchtliche Länge kaum bestimmen kann. Die Fasern der zweitgenannten Pflanze blähen sich mit Kupferoxydammoniak ebenfalls auf, ändern aber dabei ihre Form nicht. Durch conc. Schwefelsäure werden sie vollständig gelöst, durch Salpetersäure gelb gefärbt; mit Natronlauge endlich schwillt die Zellenwand stark auf und der Inhalt schrumpft zu einer feinen Linie zusammen, welche mitunter sogar vollständig verschwindet. Diese Angaben können zur Unterscheidung der Fasern von andern verwandten Verbindungen dienen. (Journ. Pharm. Chim. [4] **18**. 161.)

V. Wartha, Analyse des *Nienhaus'schen Kaffeeextractes*. Dieses Extract kommt in Blechflaschen von ungefähr 200 C.-C. Inhalt in Handel. Dasselbe enthält in 100 Thln. 39,31 Rohrzucker, 51,24 Wasser, 1,37 Aschenbestandtheile u. 9,55 Kaffeeextractivstoffe (zusammen 101,47). Das Kaffeearoma fehlt dem Extracte, u. ist wohl hauptsächlich dem Mangel an Fett, welches doch als Hauptträger des Kaffeearomas zu betrachten ist, zuzuschreiben. Nach Angabe der den Flaschen aufgeklebten Etiquetten soll man 3—4 Kaffeelöffel voll Extract in einer Tasse siedenden Wassers lösen. Thut man dies, so hat man, wie sich leicht

aus den mitgetheilten Analysen berechnen lässt, nur ungefähr 0,05—0,07 Grm. Caffeïn auf eine Tasse von gebräuchlicher Grösse, während nach Aubert in einer Tasse guten Kaffees oder Thees 0,1—0,12 Grm. Caffeïn vorhanden sein sollen, also, wie man sieht, gerade noch einmal soviel, als der nach Vorschrift bereitete Extractkaffee. (Journ. pr. Chem. [N.F.] **7**. 356.)

Späth u. **Meyer,** Beobachtungen über den *Einfluss des Leuchtgases auf die Vegetation von Bäumen.* Directe Versuche mit verschiedenen Bäumen zu verschiedenen Jahreszeiten haben ergeben, dass selbst eine sehr geringe Menge Leuchtgases (0,772 Cm. täglich auf 17,8 Cm. Boden vertheilt) die Wurzelspitzen der Bäume jeder Art in kurzer Zeit tödtet und dass dies um so früher geschieht, je fester die Bodenoberfläche ist. Einzelne Baumarten geben eine solche Vergiftung früher, andere später äusserlich zu erkennen. Ferner ist es ausser Zweifel gestellt, dass das Leuchtgas auf die Wurzeln der Bäume im Winter weniger zerstörend wirkt, als während der Wachsthumsperiode derselben, und dass selbst ein höchst geringes Quantum von Leuchtgas, wenn es anhaltend auf die Wurzelspitzen wirkt, deren Erkrankung und endlich den Tod der Bäume sicher herbeiführt. Erholen können dergleichen erkrankte Bäume sich nur dann, wenn die Einwirkung des Leuchtgases nur gering und von kurzer Dauer ist und jedenfalls nicht eine ganze jährliche Wachsthumsperiode umfasst. Da nun undichte Stellen in den Leitungsröhren, aus denen täglich etwa 0,0185 Cm. (6 Cubikfuss) Gas entweicht, nicht zu entdecken sind, weil eine so geringe Gasmenge weder durch Geruch noch sonst wie an der Bodenoberfläche sich bemerklich macht, daher ohne Zweifel auf nicht wenigen Stellen einer Gasleitung eine solche Ausströmung unausgesetzt stattfindet, so sind die Baumpflanzungen überall in der Nähe der Gasleitungen ganz unzweifelhaft in Gefahr. Ja selbst wenn die Röhren ziemlich entfernt von den Bäumen liegen, ist eine Vergiftung der Wurzeln durch Leuchtgas sehr wohl möglich, denn wie die Versuche beweisen, ist hierzu nur ein höchst geringes, wenn nur unausgesetzt gleichmässig zuströmendes Gasquantum nöthig, welches bei fester Bodenoberfläche um so nachhaltiger wirkt, als es daselbst sich ansammelt, unter derselben in lockeren Schichten zuweilen 9,42 bis 12,56 Meter (30—40 Fuss) weit vordringt, bevor es an die Oberfläche tritt und auf solchem Wege nicht selten die Wurzeln der Bäume berühren und sie allmälig tödten kann. (Landwirthsch. Vers.-St. **16**. 336.)

F. Buchenau, Die *springenden Samen aus Mexico.* (Landwirthsch. Versuchs.-St. **16**. 341.)

V. Hofmeister, Ueber den *Einfluss des dem Rauhfutter beigefütterten Fettes in Substanz auf die Verdaulichkeit der Nährstoffe* desselben. Die über diesen Gegenstand auf der Versuchsstation an der k. Thierarzneischule zu Dresden angestellten Fütterungsversuche mit Schafen haben Folgendes ergeben: 1. Fett in Substanz dem Rauhfutter einverleibt ist einflusslos geblieben auf die Verdaulichkeit der Rohfasser des Rauhfutters. 2. Eine Gabe von $^{3}/_{4}$ Pfd. Fett auf 1000 Pfd. Lebendgewicht und 18—20 Pfd. organische Substanz im Futter hatte nachweisbar eine höhere Verdaulichkeit der organischen Substanzen des Rauhfutters im Allgemeinen und insbesondere des Rauhfutterproteïns und der stickstofffreien Extractstoffe zur Eolge. 3. Dieser höhere Grad der Verdaulichkeit bezieht sich nicht auf die Nährstoffe des Wiesenheues: es betrifft nur die Nährstoffe des Kleeheues. 4. Auf dem Wege der Rechnung lässt sich ermitteln, dass die Nährstoffe des Kleeheues durch Oelzusatz zwar nicht den ursprünglichen experimentell nachgewiesenen hohen Grad ihrer Verdaulichkeit wieder erlangte, den sie, wie ebenfalls experimentell nachgewiesen wurde, durch monatliches Lagern auf Bodenräumen verloren hatten und der wie die Rechnung aufweist, durch längeres Lagern noch weiter herabsinken kann: dass aber doch diese schwer verdaulich gewordenen Nährstoffe des Kleeheus durch Oelzusatz wieder zu einer Höhe der Verdaulichkeit gelangen, welche ein gut eingebrachtes Kleeheu bei Schaafen sonst aufweist, namentlich die Proteïnstoffe des Kleeheues betreffend; denn die stickstofffreien Extractstoffe bleiben auch jetzt noch um 10 p. c. ihres normalen Verdaulichkeitsgrades zurück. Der Versuch war nicht geeignet, auf dem Wege des Experimentes den directen Beleg dafür zu geben. 5. Das dem Rauhfutter zugesetzte Oel in Substanz erscheint im hohen Grade verdaulich. 6. Die Verdaulichkeit des Rauhfutters, Kleeheu, ist aber durch Oelzusatz nicht so wesentlich gesteigert worden, dass Oelzusatz aus diesem Grunde allein lohnend genug und rathsam erscheint; denn gut eingebrachtes Kleeheu besitzt an und für sich schon, auch ohne Oelzusatz, eine gleich gute und unter Umständen sogar höhere Verdaulichkeit, als hier durch Oelzusatz ein durch Lagern schwerverdaulich gewordenes Kleeheu scheinbar wieder elangte. Nützlich und rathsam dürfte es deshalb unter allen Umständen bleiben, eingeerntetes Kleeheu nicht allzulange unbenutzt lagern zu lassen. 7. Eine Steigerung der Kochsalzgabe von 62,5 Grm. auf 125 Grm. für 1000 Pfd. Schaf hat einen Verdauung fördernden Einfluss nicht gezeigt, dagegen die Grösse der Futteraufnahme und die Verdaulichkeit der Nährstoffe desselben benachtheiligt. 8. Eine bessere oder schlechtere Verwerthung des Futters, ausgesprochen durch eine erhöhte oder gesunkene Körpergewichtszunahme der Versuchsthiere bei Oel- oder Kochsalzgabe, liess sich aus dem Versuche nicht erkennen. (Landwirthsch. Vers.-St. **16**. 347.)

E. Schulze, Zur Frage über die *Verdauung des Heufettes*. (Landwirthsch. Vers.-St. 16. 329.)

H. Struve, Ueber die Einwirkung des *Zinks auf Blutlösungen*. Bringt man eine mit Wasser verdünnte defibrinirte Blutlösung mit metallischem Zink in Berührung und schüttelt sie, einerlei ob unter Zutritt der Luft oder nicht, so wird die Anfangs durchsichtige Lösung ziemlich rasch sich trüben und je nach der Verdünnung stellt sich ein rother oder braunrother Niederschlag ein, der zunimmt. Dabei bemerkt man durchaus keine Gasentwicklung und nach einiger Zeit wird die Lösung heller, schliesslich wasserhell, während sich auf dem Boden des Gefässes ein reichlicher Bodensatz angesammelt hat. Jetzt kann man d. Flüssigkeit abfiltriren; prüft man sie nach der vom Vf. angegebenen Methode mittels einer Tanninlösung auf das Vorkommen von Hämatin, so erhält man durchaus negative Resultate. Sollte dieses aber nicht der Fall sein, sollten sich aus dem gewonnenen Tanninniederschlage noch Häminkrystalle darstellen lassen, oder sollte man nach der von Hoppe-Seyler angegebenen Methode vermittels einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron, Essigsäure u. Kochen noch Spuren von Blutalbumin nachweisen können, so müsste die abfiltrirte Lösung noch für einige Zeit mit metallischem Zink in Berührung bleiben. Alsdann erzeugt sich nach und nach noch eine unbedeutende Trübung und nach Abfiltriren derselben wird man in dem Filtrat weder Hämatin noch Blutalbumin nachweisen können. Das so ausgeschiedene *Blutalbumin* und *Hämatin* lässt sich auf dem Filter sammeln und mit Wasser auswaschen, ohne aufgelöst zu werden. Die Eigenschaften dieses Niederschlages wird Vf. bei einer anderen Gelegenheit besonders besprechen. Das Filtrat ist wasserhell, neutral; man kann darin mit Hülfe verschiedener Reactionen die Gegenwart von Leim nachweisen. Ausserdem findet man in der Lösung noch verschiedene Salze, so Chlornatrium, phosphorsaure und schwefelsaure Salze und nebenbei immer Spuren von Wasserstoffsuperoxyd. — Von einer Erklärung dieser Thatsachen sieht Vf. ab. Er erwähnt nur noch, dass, wenn man in ähnlicher Weise eine verdünnte *Hühner-Eiweisslösung* mit Zink behandelt, keine Ausscheidung von Albumin erfolgt. Es bildet sich in der Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd, das durch verschiedene, Reactionen nachgewiesen werden kann. Eine gleiche Erscheinung findet man bei reiner Leimlösung. (J. pr. Chem. [N. F.] 7. 347.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. S. Breidenbaugh, Ueber einige *Mineralien* aus den Tilly-Foster Eisenminen in Putnam Co.: Glimmer, Chlorit, Serpentin, Amphibol, Enstatit, Actinolith, Chondrodit, Pyrit, Chalkopyrit, Pyrrhotin. (Sill. Amer. Journ. [3] 6. 207.)

Ochsenius giebt Mittheilungen über das Auffinden des zwar längst bekannten, aber bisher in Norddeutschland noch nicht angetroffenen Minerals, nämlich des *Glauberits*. Das Vorkommen desselben, welches nicht etwa aus einzelnen Portionen besteht, sondern als massig zu bezeichnen ist, wird von so interessanten Umständen begleitet, dass dieselben erwähnenswerth erscheinen mussten, um dem Neuen seinen Platz unter dem Alten, wenn auch schon längst Bekannten, anzuweisen. Der imense unterirdische Salzreichthum Norddeutschlands stellt sich in seiner horizontalen Ausdehnung der gigantischen Entwicklung einiger Flötzbildungen in Amerika würdig zur Seite, übertrifft diese aber in verticaler Richtung bedeutend. (Peru, Bolivia, Chile, Argent. Republik, Orinoco, Prairie.) Ein Theil dieses ungeheuren Salzbettes ist aber namentlich interessant durch das Auftreten der sog. Abraumsalze, die sich nur in der Mulde Stassfurt-Wester-Egeln finden. Diese Schichten sind, abgesehen von Kalucz, in Stassfurt und Leopoldshall schon seit Ende der 50er Jahre aufgeschlossen und jetzt in den letzten Monaten in ihrer vollständigsten Entwicklung im Muldencentrum bei Wester-Egeln angetroffen. Die Skizzen der 4 bis jetzt abgeteuften Schächte (Doppelschächte von Stassfurt und Leopoldhall als eins gerechnet) zeigen die gegenseitigen Verhältnisse ziemlich klar. Die geringere Teufe, in der die Salze hier angetroffen werden, in der Mittelpartie der Längenachse der Mulde, ist durch eine Erhebung entstanden, die sich deutlich genug bei Wester-Egeln und Tarthum zeigt. Die Thonschichten oberhalb des Glauberits, die auf Gyps u. wasserdichten Anhydrit folgen, zeigen schon einige Eigenthümlichkeiten, die bemerkenswerth erscheinen, weil sie in Stassfurt nicht beobachtet sind. Es finden sich nämlich in ihnen, ganz analog dem bekannten Vorkommen in Wiliczka und Hallein, ringsum ausgebildete Steinsalzwürfel, die verschoben sind. Ihre Oberfläche ist aber nicht eingesunken, wie dort', sondern eher convex. Als Seltenheit scheinen auch Octaëderflächen an ihnen aufzutreten. Das Vorkommen erinnert an die sog. Quarzrhomboëder des Keupers von Götbj und des Zechsteins von Frankenburg. Dabei ist noch das Auftreten von Schwefelkies auf ihrer Oberfläche zu erwähnen, das in Stassfurt eine grosse Seltenheit ist. Weiter nach unten treten die Würfel zurück u. dafür stellen sich rothe, ringsum ausgebildete Krystalle rothen Steinsalzes ein, die in ihrer hemiëdrischen Form an bekannte gleichartige Bildungen einiger Bleiglanze vom Harz erinnern. Nach und nach vereinigen sich die Krystalle zu Schnüren, die stärker werdend in Lagen rothen Salzes übergehen, welche bei wachsender Teufe durch blätterigen u. concentrisch strahligen Glauberit von 63 Cm. Mäch-

tigkeit ersetzt werden. Derselbe ist aber noch mit Steinsalz verwachsen. Die folgenden 1,26 M. Thons sind mit erdigem Glauberit vermischt und die letzten 63 Cm. wieder reich. Der Glauberit tritt da krystallinisch blätterig fest und krystallisirt auf. Die Krystalle sind zwar nicht so gross, als die, welche Vf. in Iquique gesammelt, aber reiner und schärfer. Ihre Winkel stimmen mit den von Senarmont gemessenen am meisten überein. Das Einfallen der Glauberitschicht nach N. W. ist im Schachte selbst ein unregelmässiges bis 40 p. c., aber vermindert sich bedeutend da, wo er letzten Sonntag durch einen Querschlag angefahren. Man sieht aus Allem in W. E., dass auch dort bedeutende Störungen stattgefunden, indem auf kurze Distanzen Niveauverschiedenheiten vorkommen, die aber für den Bergbau sehr günstig sind: indem z. B. der Anhydrit oben ganz wasserfrei ist und ein trocknes Herunterbringen der Schächte ermöglicht hat. Boracit findet sich in Wester-Egeln eben erst im Beginn, vermengt mit den anderen Kalisalzen, welche durch Bohrer bis zu 220 M. Teufe nachgewiesen, ohne das Liegende, reines Steinsalz, erreicht zu haben, also in einer Mächtigkeit von 185 M. Auch Hydroborocalcit, der in den Hochebenen von Azcotan im Innern Bolivia's in enormer Flächenausdehnung vorkommt, ist in Stassfurt kürzlich aufgefunden worden. Sicher ist hiermit und mit dem Astrakanit die Reihe noch nicht abgeschlossen für die neuen für die Technik wichtigen Mineralien und weitere Aufschlüsse stehen in Wester-Egeln noch zu erwarten, denn das eine neue Glied des Glauberits bestätigt die schon 1839 ausgesprochene Meinung von sehr competenten Fachmännern, die dem Ministerium Wester-Egeln als Centralpunkt der Magdeburg-Halberstädter Mulde bezeichneten. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 51.)

T. Cranstoun, *Analyse einiger irländischer Kohlensorten.* Vf. theilt Analysen eines Lignits aus der Grafschaft Antrim (I) und zweier Kohlensorten aus der Grafschaft Tyrone (II u. III) mit, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

	I			II			III		
Kohlenstoff	47, 8	47, 8	48, 1	73,31	76, 5	78, 9	73,38	77,58	79,07
Wasserstoff	6,31	6,25	5,96	7,02	6,42	6,30	6,01	5,53	5,12
Sauerstoff und Stickstoff	31,49	30,45	30,64	13,77	12,93	10,35	3,44	2,77	2,01
Schwefel	—	—	—	1, 6	1,45	1, 5	2, 3	2,11	1,91
Asche	14, 9	15, 1	15, 3	4, 3	2, 7	2,95	14,87	12,01	11,89

(Philos. Magaz. [4] **46.** 244.)

8. Technische Chemie.

Simmersbach, Beiträge zur *Salinentechnik.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32.** 321.)

A. Pernolet, Ueber die *Aufbereitung u. Vercoakung der Steinkohle.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32.** 324.)

Alois Thoma, *Darstellung von Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl.* Der grosse Vortheil, den die Anwendung von Gas zur Erzielung hoher Temperaturen insofern gewährt, als alle Arten von Brennmaterialien benutzt werden können, hat den Vf. veranlasst, zur Darstellung von Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl ausschliesslich Gasfeuerung in solchen Oefen zu verwenden, durch die beim geringfügigsten Brennmateriale hohe Hitzegrade zu erzielen sind. Die Oefen bestehen aus zwei verschiedenen Theilen: 1. dem Generator, in welchem sich durch die unvollkommene Verbrennung des Feuerungsmateriales Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas und Wasserstoffgas, gemischt mit dem Stickstoffe der atmosphärischen Luft, bilden; 2. dem Ofen, in welchem diese Gase durch Einführung heisser Luft in den Theilen, wo Flamme und Hitze erforderlich, verbrannt werden. Die Construction des Gasgenerators wird nach der Natur des zu verwendenden Brennmateriales regulirt; die des Ofens nach der Art der Arbeit, die in demselben vollführt werden soll, und wenn es wünschenswerth erscheint, die Feuerungsart zu wechseln, so sind die erforderlichen Aenderungen beim Gasgenerator sehr leicht und schnell zu bewerkstelligen. Die gegenwärtige Form oder Construction des Gasgenerators ist das Resultat einer 30jährigen Erfahrung in dieser Branche. Vf. nimmt im Allgemeinen die Anwendung der Gasfeuerung in der Metallurgie, und namentlich die der Gebläsegeneratoren als seine Erfindung in Anspruch. Ueberall, wo er Gasfeuerung in Anwendung brachte, haben sich die grossen Vorzüge derselben bestätigt; nicht allein in der vorhin erwähnten Weise, sondern auch hinsichtlich vorzüglicher Qualität der Producte; auch hat sich herausgestellt, dass weniger geschickte Arbeiter dabei erforderlich und diese leicht auszulernen sind; sowie denn auch, dass das Anlagecapital möglichst gering ist, was namentlich bei solchen Anlagen, die nur periodisch dienen, sehr zu Statten kommt. Es folgt hierauf eine Beschreibung der einzelnen Arbeiten: Rösten der Eisenerze mit Gas; Darstellung von Roheisen; Darstellung von Stabeisen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32.** 335.)

E. Ferrière, Verfahren zur *Darstellung eines neuen Anilinrothes.* Dieses Verfahren besteht in folgenden Operationen: Darstellung eines Anilinacetates, Versetzen mit ammo-

niakalischem Kupferoxyd und Sättigen mit Schwefelsäure, worauf man eine prächtig purpurrothe Lösung erhält. Diese wird concentrirt und setzt beim Erkalten Krystalle von schwefels. Ammoniak ab, welche man durch Filtration trennt. (C. r. **77**. 646.)

A. Kielmeyer, Das *holzsaure Eisen in der Kattundruckerei.* (Must.-Z. **22**. 268.)

Gust. Wunder, Die *Farbwaaren auf der Wiener Ausstellung. 1. Ultramarin.* (D. Ind.-Ztg. 1873. 372.)

Praktisches Mittel, *um zu erkennen, mit welchem Farbstoffe ein Stoff gefärbt ist.* (Must.-Ztg. **22**. 251. 260. 267. 276.)

G. Streit, Ueber die *Fabrication des Tannins.* (Must.-Ztg. **22**. 265. 275.)

Thermische Untersuchungen über die Salzlösungen,

von

P. A. Favre.

Thomsen hat bei einer Besprechung der Favre'schen Untersuchungen mit dem Quecksilbercalorimeter (Ber. Ch. Ges. **5**. 614 u. C.-Bl. 1872. 609) hervorgehoben, dass eine Reihe von Versuchsresultaten, welche Favre mit A bezeichnet hatte, sehr gut mit den seinigen, durch das Wassercalorimeter erhaltenen Zahlen übereinstimme, während für die anderen Reihen eine solche Uebereinstimmung nicht obwalte. Th. schliesst daraus von Neuem, dass das Quecksilbercalorimeter wohl zu verwerfen sei.

Vf. hat daher gewisse Versuchsreihen mit grosser Sorgfalt wiederholt und ebenfalls gewisse constante Abweichungen von älteren Zahlen erhalten. Dieser Umstand liess es unzweifelhaft erscheinen, dass die älteren Versuche mit einer constanten Fehlerquelle behaftet sein müssen. Nach mancherlei Erwägungen kam er auf den Gedanken, dass dieselbe wohl in dem Einflusse der Temperatur liegen könnte, welche vielleicht ähnlich mit in Rechnung gezogen werden müsste, wie der Einfluss des Wassers bei den Salzlösungen. In der That ist diese Voraussicht durch den Versuch bestätigt worden. Es liessen sich auf diese Weise gewisse Abweichungen, von denen bisher die Ursache noch nicht hat erkannt werden können und welche überhaupt die calorimetrischen Methoden in einen gewissen Misscredit zu bringen geeignet waren, vollkommen erklären, sowie sich auch namentlich daraus die Zuverlässigkeit der Quecksilbercalorimeter ergab.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Erscheinungen zu erklären, wurden die Sulphate, welche durch Chlorbarium gefällt werden sollten, in einer im Calorimeter enthaltenen hinreichenden Menge Wassers gelöst. Die Temperatur wurde dann bei verschiedenen Versuchsreihen verschieden genommen. Da es sehr schwierig ist, auf künstlichem Wege eine hinreichend constante Temperatur zu erhalten, wurde eine erste Versuchsreihe während der ersten Tage des August 1872 bei einer Temperatur von 24,5° begonnen. Leider konnte diese Reihe zu jener Zeit nicht vollendet werden. Die zweite Reihe wurde im Februar 1873 bei einer Temperatur von 8° und die dritte endlich in den Monaten Mai und Juni dies. J. bei einer Temperatur von 19° ausgeführt. So beträgt allerdings die Differenz in den beiden Hauptreihen nur ungefähr 11°.

Um die Wärmetönung bei der Auflösung der Sulphate zu erfahren, wurden ungefähr 5 Grm. von jedem Salze genommen, ausgenommen das schwefels. Kalium, von dem nur 3 Grm. wegen seiner geringen Löslichkeit genommen werden konnten. Dieses Gewicht wurde in einer hinreichenden Menge Wassers gelöst, welche zu Sulphat immer die gleiche blieb. Auf diese Sulphate liess man dann successive äquivalente Mengen von Chlorkalium einwirken, welche in einer zu diesem Zwecke bereiteten Normallösung enthalten waren.

Formeln.	Temperatur	Auflösung	Niederschlag durch Chlorbarium	Temperatur	Auflösung	Niederschlag durch Chlorbarium	Temperatur	Auflösung	Niederschlag durch Chlorbarium	(A) Niederschlag durch Chlorbarium	(B) Niederschlag durch Chlorbarium
SO_4K	19,00°	-3361 Cal.	2879 Cal.	„	„	„	8,40°	-3458 Cal.	3413 Cal.	„	3357
$SO_4Na,10HO$	19,85	-9984	2560	24,65°	-9766 Cal.	2324 Cal.	8,70	-9715	3289	2638	3370
SO_4H_4N	19,65	-979	2942	24,20	-936	2559	8,40	-996	3495	2776	3279
SO_4H_4N (in Wasser, welches ClK in Lösung enthielt)	19,75	„	2728	„	„	„	„	„	„	„	„
$SO_4Zn,7HO$	19,00	-1878	2857	„	„	„	7,70	„	3501	2735	3324
$SO_4Cu,5HO$	19,00	-1274	2865	„	„	„	7,70	-1259	3381	2743	3329
SO_4H	19,20	„	4775	„	„	„	„	„	„	„	5058
$(SO_4)_2KH$	19,10	-3364	4225	„	„	„	„	„	„	„	„
$(SO_4)_2NaH,2HO$	19,10	-283	3760	„	„	„	„	„	„	„	„
$(SO_4)_2KCu,7HO$	19,30	-6854	2979	„	„	„	8,00	-7090	3485	2662	3432
$(SO_4)_2H_4NCu,7HO$	„	„	„	„	„	„	8,10	-6148	3460	2870	3377

In der Tabelle auf S. 653 sind die Resultate dieser drei Versuchsreihen für die verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Diese Tabelle enthält zugleich unter den Rubriken (A) und (B) die älteren Versuche, welche durch ihre Abweichung zu der obigen Discussion Veranlassung gegeben haben.

Nach dieser Tabelle erscheint als bewiesen, dass man bei den calorimetrischen Versuchen die Temperatur mit beachten muss. In der That können durch Aenderungen der Temperatur verschiedene Umstände des Versuches geändert werden: 1. der Dissociationszustand der Salzlösungen; 2. die Coërcitivwirkung der constituirenden Elemente der Salze auf das Wasser (wodurch das Volumen und folglich die Dichtigkeit der Lösung, also auch die spec. Wärme des Gemenges verändert werden kann); 3. die Wassermenge, welche die aus der Lösung sich abscheidenden Salze gebunden enthalten; 4. die Dichtigkeit der sich niederschlagenden Salze etc.

Bei den thermischen Untersuchungen über die moleculare Arbeit, welche bei der Bildung der Salze oder bei der Auflösung derselben geleistet wird, kommt es auch fast immer darauf an, nicht ohne Weiteres die durch das Calorimeter angegebenen Wärmemengen als Maass für diese Arbeit zu nehmen. Der schliessliche Gleichgewichtszustand ist eine sehr complexe Erscheinung und er tritt nicht früher ein, als bis die energischen Verwandtschaften, welche die Gesammtheit der Reactionen hervorrufen, befriedigt sind. Dies wurde mit Evidenz bei der Bildung, welche immer unter Wärmeentwickelung erfolgt, und bei der Auflösung derselben Verbindungen, welche meistens von einer Wärmeabsorption, in einigen Fällen aber auch von einer Wärmeentwickelung begleitet ist, dargethan.

Vf. resumirt, dass nunmehr durch diese Versuche Uebereinstimmung zwischen seinen und THOMSEN's Resultaten erzielt ist. Man braucht daher nicht mit TH. anzunehmen, dass die früheren Differenzen auf einer Veränderung des Werthes der Calorie beruhen. Wie man aber den hier dargethanen so beträchtlichen Einfluss der Temperatur bei der Zersetzung der Sulphate durch Chlorbarium erklären soll, obgleich die Lösungswärme der Sulphate bei 8° und 25° wenig differirt, dies ist ein Gegenstand, der noch eingehendere Untersuchungen nöthig macht. (C. r. 77. 101.)

Technische Notizen.

Ueber Phosphorbronce. An der bei der königl. Gewerbeakademie zu Berlin errichteten Versuchsstation zur Prüfung der Festigkeit von Stahl und Eisen sind auch Versuche mit Phosphorbronce ausgeführt worden. Der erste in die Versuchsmaschine eingesetzte Phosphorbronce-Barren ertrug bei einer Spannung von 200 Ctr. pro Quadratzoll 408230 Dehnungen, ehe der Riss erfolgte, ein Barren aus gewöhnlicher Bronce von gleichen Dimensionen zerriss dagegen schon, bevor er die beabsichtigte Spannung von 200 Ctr. pro Quadratzoll erreicht hatte. Bei einem zweiten Stabe gewöhnlicher Bronce, der mit grösster Vorsicht mit gleichfalls 200 Ctr. Spannung pro Quadratzoll in die Maschine gelegt wurde, erfolgte der Bruch schon nach 4200 Dehnungen. Ein Stab von Phosphorbronce, der mit 250 Ctr. pro Quadratzoll eingelegt war, zerriss erst nach 147850 Dehnungen, ein dritter hat mit 150 Ctr. Spannung bis jetzt, ohne zu brechen, 480000 Dehnungen ausgehalten. Noch günstigere Resultate lieferten die Versuche mit Hülfe einer anderen Maschine, durch welche oft wiederholte Biegungen (bis zu 40000 pro Tag) hervorgebracht wurden. Ein Stab von Phosphorbronce zerriss bei einer äussersten Faserspannung von 200 Ctr. pro Quadratzoll erst nach 862980 Biegungen, und zwar nur in den gedehnten Fasern, während gewöhnliche Bronce von gleichen Dimensionen und bei gleicher Spannung schon nach 102650 Anstrengungen vollständig durchbrach. Ein Stab Phosphorbronce hat bei 180 Ctr. Spannung pro Quadratzoll bis jetzt 1,260000 Biegungen ausgehalten. Weiter wurden im polytechnischen Institute in Wien von Prof. R. JENNY Versuche über die Elasticität und Festigkeit eines Phosphorbronce-Stabes aus der Phosphorbronce-Giesserei von GEORG HÖPER u. Co. in Iserlohn mit folgenden Resultaten angestellt:

Elasticitätsmodul für die Längendehnung in Kilogrm. pro □Mmtr.	Zugfestigkeit an der Elasticitätsgrenze in Kilogrm. pro □Mmtr.	Zugfestigkeit an der Bruchgrenze in Kilogrm. pro □Mmtr.
9857	13,74	40,40.

Die 9 sorgfältig gemessenen Dehnungen vor der Elasticitätsgrenze waren so gleichmässig, wie sie nur bei den besten isotropen Materialien vorkommen, das Material verhielt sich bis nahe zum Bruche sehr kräftig und der Bruch erfolgte regelmässig in einem Querschnitte des ajustirten Schaftstückes.

Oberst UCHATIUS, Director der k. k. Geschützgiesserei in Wien, fand für die absolute Festigkeit von Phosphorbronce (Special-Qualität für Geschützrohre) folgende Werthe:

	Absolute Festigkeit in Kilogrm. pro □Cmtr.	Elasticitätsgrenze in Kilogrm. pro □Cmtr.	Streckung p. c.
Phosphorbronce Nr. 4	3600 bis 3340	600 bis 400	20,66 bis 14,66
„ Nr. 5	5660 bis 5540	3800 bis 2800	1,6 bis 2,26
KRUPP's Geschützstahl hat	5000	1000	11
Normale Geschützbronce	2200	385	15

Endlich giebt Dr. DAVID KIRKALDY in London folgende Tabelle der Zug- und Drehungsfestigkeit von gezogenem Drahte:

	In englischem Maasse und Gewichte				
	Zugbelastung in Pfdn. pro □Zoll		Verlängerung beim Bruche in Procenten	Drehungen auf 5 Zoll	
	ungeglüht	geglüht		ungeglüht	geglüht
Kupferdraht	63,122	37,002	34,1	86,7	96
Eisendraht (bestes Holzkohleneisen)	65,834	46,160	28,0	48,0	87
Stahl	120,976	74,637	10,9	22,4	79
Phosphorbronce Nr. 1	159,515	58,853	46,6	13,3	66
„ „ 2	151,119	64,569	42,8	15,8	60
„ „ 3	139,141	54,111	44,9	17,3	53
„ „ 4	120,957	47,787	34,1	22,3	52
„ „ 5	120,950	53,381	42,4	13,0	124
„ „ 6	102,739	49,351	37,5	6,7	87

Von Interesse ist auch ein Oxydationsversuch mit Schiffsplatten aus Phosphorbronce u. Kupfer, wonach der Gewichtsverlust durch die sechsmonatliche oxydirende Einwirkung des Seewassers im Mittel für

beste englische Kupferbleche	3,058 p. c.
für Phosphorbroncebleche aber nur	1,158 p. c. betrug.

Die Fabrication und Giesserei von Phosphorbronce wird von GEORG HÖPER u. Co. in Iserlohn bereits in grossem Maasstabe betrieben und liefern dieselben namentlich Achsenlager, Walzenmuttern, Kammwalzen, konische Räder, Schiffsbeschläge, Schiffsbolzen und Propeller-Schrauben aus Phosphorbronce. — Endlich wird mitgetheilt, dass auf den de Wendel'schen Werken in Hayange bei Metz schwere Kammwalzen u. konische Räder aus Phosphorbronce, im Gewichte bis zu 2000 Pfd., letztere für Universalwalzwerke bestimmt, seit 2 Jahren in ununterbrochenem Betriebe sind, ohne dass bis jetzt eines derselben gebrochen ist, auch soll der Verschleiss höchst gering sein und den des Gusseisens nicht übertreffen. Der Preis solcher Räder wird dadurch erheblich gemindert, dass sie, ausser der bereits erwähnten grösseren Haltbarkeit, nach dem Verschleisse zu $^2/_3$ des jeweiligen Preises der neuen Räder von dem betreffenden Lieferanten wieder zurückgenommen werden. (D. Ind.-Ztg. 1873. 313 u. 318.)

Künstliche Kreide, nach NAKH. Den Gyps, der bei der Behandlung von Kreide mit Schwefelsäure behufs Gewinnung von Kohlensäure zur Darstellung von Sodawasser gebildet wird, verwendet Vf. zur Darstellung künstlicher Kreide, indem er ihn mit dem grossentheils aus fein zertheilten kohlens. Kali bestehenden Schlamme mengt, der sich beim Kochen von Soda- oder Pottaschenlauge mit Kalkmilch behufs der Darstellung von ätzender Lauge bildet. Durch Schlemmen werden alle gröberen Theile, Sand etc. entfernt; der gleichmässige, beim Schlemmprocesse überdies gewaschene Brei wird nach dem Abseihen des Wassers zu compacten Klumpen gepresst und aus letzteren werden nach dem Trocknen prismatische Stücke geschnitten, welche unter dem Namen *Patentkreide* die bisher nur aus den reineren Sorten von natürlicher Kreide darstellbare Schreibkreide ersetzen sollen, während das beim Schneiden abfallende *Klein* als Vergolder-Appretur und als Putzkreide verwendet werden kann. Die in Wien ausgestellten Muster des neuen Schreibmateriales sollen allen Anforderungen entsprechen, die man an eine gute Schreib- oder Zeichenkreide stellen kann. (D. Ind.-Ztg. 1873. 374.)

Zum Kitten von Glasretorten hat nach Mittheilungen in der Versammlung der Gasfachmänner der Provinz Preussen SELLAR's Cement wenig befriedigt, auch ist derselbe viel zu theuer. Empfohlen wurde dagegen ein Kitt aus Graphit, Lehm und Borax, und weiter ein Kitt aus 5 Raumtheilen Glaspulver, 5 Thln. Chamottemehl und 1 Thl. Boraxpulver. Risse am Boden der Retorte werden durch blosses Bestreuen mit diesem Kitte in Pulverform sofort geschlossen, dünne Stellen

der Retorten, mit einigen Lagen davon bedeckt, werden wieder haltbar. Risse und Sprünge der Retorte an Stellen, wo Aufstreuen nicht ausführbar, werden mit diesem Kitte, dem etwas Lehm oder Thon zugesetzt wird, auf die gewöhnliche Art verschmiert. Ist die Arbeit beendet, so wird der Deckel lose vor die Retorte gesetzt u. nach einer halben Stunde sind Risse u. Sprünge verschmolzen. Die Anwendung dieses Kittes bei Einsetzen von ganzen Stücken geschieht auf dieselbe Weise. (D. Ind.-Ztg. 1873. 378.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 42. **Chemisches Central-Blatt.** 15. October 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Landolt, Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des *molecularen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1073.)

Chautard, Untersuchungen über das *Spectrum des Chlorophylls.* (C. r. **77**. 596.)

Root, Ueber ein *secundäres Spectrum* von sehr grosser Ausdehnung. (Sill. Amer. Journ. [3] **6**. 172.)

R. Blochmann, Ueber die Vorgänge im Innern der *nichtleuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners.* (Ann. Chem. Pharm. **168**. 295.)

H. Emsmann, *Salpetersaure Nickellösung als Absorptionsapparat.* Die schön apfelgrüne Lösung des Nickels in Salpetersäure absorbirt das Roth und das Violet des Spectrums. Während bei den meisten gefärbten Flüssigkeiten die Farbe sich als eine Mischung aus allen Spectralfarben unter Vorwalten der betreffenden Körperfarbe ergiebt, ist das schöne Grün der Nickellösung eine Mischung der Spectralfarben mit Ausschluss des Roth und Violet. Deshalb eignet sich diese Flüssigkeit besonders gut, um auf bequeme Weise nicht nur die Absorptionserscheinungen der Farben beim Unterrichte zu zeigen, sondern auch in vielen Fällen die Mischung von Körperfarben zu erkennen. Vf. hält für den Unterricht ein mit dieser Lösung gefülltes Glasfläschchen bereit, welches möglichst parallele Wände besitzt und benutzt dieses Fläschchen, um die Absorption nachzuweisen. Auf mit schwarzem Papier überzogener Pappe sind schmale Streifen gefärbter Papiere aufgeklebt, unter denen sich verschiedenes Roth befindet. Die eine Sorte Roth ist durch die Flüssigkeit nicht zu erkennen, die andere erscheint dunkelblau, noch eine andere gelb; ein violetter Streifen ist ebenfalls nicht zu erkennen; ein weisser Streifen erscheint grün. Rothe Büchertitel durch die Flüssigkeit betrachtet, erscheinen dunkel; ebenso rothe und violette Stellen auf wollenen Stickereien. In den meisten Lehrbüchern der Physik werden die Absorptionserscheinungen bis jetzt meist nur kurz berührt. WÜLLNER's Lehrbuch der Experimentalphysik macht eine rühmliche Ausnahme, indem daselbst nicht nur die verschiedenen Untersuchungsmethoden, sondern auch mehrere Beispiele von Körperfarben mit Angabe derjenigen Farben, aus deren Mischung dieselben hervorgehen, angeführt werden. Farbige Flüssigkeiten scheinen überhaupt noch wenig untersucht zu sein. MOUSSON führt Didym, Chlorophyll und Blut auf. Eine Zusammenstellung der Spectra der gefärbten Flüssigkeiten wäre wohl wünschenswerth. Kupfervitriollösung zeigt im Spectrum namentlich Violet, Gelb, Blau etwa im Verhältniss 7 : 5 : 2 u. noch etwas Roth; in Eisenvitriollösung herrscht Grün vor; Blutlaugensalz ergiebt Roth, Grün, Violet und Dunkelblau. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 334.)

E. Edlund, Ueber die *Natur der Elektricität.* Schluss. (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **6**. 241.)

G. Biddell Airy, Versuche über die *Richtkraft grosser Stahlmagnete, magnetisirter Eisenstäbe* u. *galvanischer Spiralen*, bei deren Einwirkung auf kleine Magnete. (Philos. Magaz. [4] **46**. 221.)

James Stuart, Untersuchung über die *Anziehung galvanischer Spiralen auf kleine magnetische Massen*. (Phil. Magaz. [4] **46**. 231.)

Joh. Müller, Ueber die *Chromsäurelösung für Tauchbatterien*. Um zu erfahren, ob die nach Bunsen's Vorschrift bereitete Chromsäurelösung für Tauchbatterien (C.-Bl. 1872. 593) gegenüber der früheren gebräuchlichen Mischung (12 Gew.-Th. doppeltchroms. Kali in 150 Gew.-Thl. Wasser gelöst und dann der Lösung 25 Gew.-Th. Schwefelsäurehydrat zugesetzt), welche bequemer herzustellen ist, Vorzüge besitzt, hat Vf. vergleichende Versuche über die Stromstärke zweier mit diesen Flüssigkeiten gefüllten Batterien angestellt. Es ergab sich, dass, während bei Anwendung der Bunsen'schen Flüssigkeit eine Tangentenbussole zuerst 35 und zuletzt 32° betrug, das gleiche Instrument bei Anwendung der älteren Flüssigkeit Anfangs nur 30 und zuletzt 27,5° Ablenkung zeigte. Hieraus folgt also, dass die nach der neueren Angabe bereitete Flüssigkeit eine namhafte Ueberlegenheit besitzt. Auch nimmt die Stromstärke nicht rascher ab als bei Anwendung der älteren. (Pol. Journ. **209**. 29.)

2. Allgemeine Chemie.

Groshans, Ueber die *Natur der Elemente*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1079.)

E. Martin, Ueber ein *Princip der allgemeinen Chemie*, angewendet auf die organische Chemie. (C. r. **77**. 523.)

Ludw. Raab, Beitrag zur Kenntniss der *chemischen Grundstoffe* und deren Verbindungen. (N. Rep. Pharm. **22**. 395.)

Alex Müller, Studien über *Affinität in Eisenchloridlösungen* ohne Veränderung des Aggregatzustandes. (Pogg. Ann. Ergänz.-B. **6**. 262.)

Sprengel, Ueber *explosive Körper*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 796.)

H. Schröder, *Dichtigkeitsmessungen*. Vf. giebt eine Zusammenstellung einer grossen Zahl (84) von Dichtigkeitsbestimmungen verschiedener Metallsalze, welche er zum Theil schon früher (Pogg. Ann. **106**. 226; **107**. 114; 6. Suppl. 58) veröffentlicht hat. (Aus dem 4. Jahresber. d. Realgymnasiums z. Mannheim 1873.)

3. Anorganische Chemie.

J. B. Hannay, Ueber *Schwefelbrom*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 823; C.-Bl. 1873. 86.)

J. B. Hannay, Ueber *Chlorjod*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 815; C.-Bl. 1873. 861.)

R. Schenk, Ueber *Eisenphosphid*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 826; C.-Bl. 1873. 562.)

A. Michaelis und **G. Koethe**, Ueber die Einwirkung von *schwefligsaurem Natron und von schwefliger Säure auf Jodblei*. S. Zinno (C.-Bl. 1871. 579) giebt an, dass sich durch Einwirkung von Jod auf schwefligs. Natron ein jodschwefligs. Natron, $J_2SO_2(ONa)_2$, durch directe Addition erhalten lasse. Da den Vffn. dieses Salz und besonders die Bildung desselben für die Constitution der schwefligen Säure von grosser Wichtigkeit schien, so haben sie die Versuche Zinno's wiederholt, aber durchgehends negative Resultate erhalten. Nach Zinno sollen 127 Grm. Jod zu einer abgekühlten Lösung von 63 Grm. schwefligs. Natron hinzugesetzt, geradeauf jodschwefels. Natron bilden, und dies mit essigs. Blei dann einen gelben (von gebildetem Jodnatrium herrührenden) Niederschlag geben. Bei Ausführung dieses Versuches entwickelte sich, sowohl in verdünnten als concentrirten Lösungen des schwefligs. Natrons, auch bei starker Abkühlung stets nach Zusatz von etwa der Hälfte der angegebenen Menge Jod schweflige Säure, und die Flüssigkeit enthielt dann Jodnatrium und schwefels. Natron. Sie gab deshalb auch stets mit essigs. Blei einen gelben Niederschlag. Wurde dagegen nur wenig Jod zu dem schwefligs. Natron gesetzt, so wurde in der That mit essigs. Blei ein weisser Niederschlag erhalten, der sich aber als schwefligs. Blei erwies. Bei näherer Untersuchung stellte es sich heraus, dass Jodblei sich durch schwefligsaures Natron vollständig in schwefligs. Blei und Jodnatrium umwandeln lässt. Diese Umwandlung beruht jedoch nicht auf einfacher Umsetzung, sondern auf Massenwirkung, denn erst bei Zusatz von nahezu 2 Mol. SO_3Na_2 auf 1 Mol. PbJ_2 ist die Umwandlung vollständig. Zinno giebt auch an, dass durch Einwirkung von Jod auf schweflige Säure eine Flüssigkeit erhalten werde, die mit essigs. Blei einen weissen Niederschlag giebt. Dies ist allerdings richtig, doch beruht die Reaction nicht auf Bildung von Jodschwefelsäure, sondern darauf, dass auch Jodblei durch überschüssige schweflige Säure in der Kälte nur theilweise, in der Wärme fast vollständig in schwefligs. Blei und freie Jodwasserstoff übergeführt wird. So wurden 49,0 C.-C. conc. wässrige, schweflige Säure mit 0,7 Grm. PbJ_2 in ein Kölbchen eingeschmolzen und 4 Tage lang sich selbst überlassen; das Filtrat enthielt dann 0,367 Grm. Jod, während in dem Jodblei 0,3857 Grm. Jod enthalten waren. Der unlösliche Rückstand war dabei fast vollständig weiss geworden. Es scheint den Vffn. diese Wirkung des schwfligs. Natrons und der schwefligen Säure von einigem Interesse; die schweflige Säure muss jedenfalls eine grössere Affinität zu dem Blei haben als Jodwasserstoffsäure. Weitere Zahlenangaben werden die Vff. später mittheilen. Auch die übrigen Methoden, die Zinno zur Bildung der Jodschwefelsäure angiebt, werden sie einer Prüfung unterwerfen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 999.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

A. Ladenburg und **E. Demole**, Ueber das *Aethylenchlorhydrat.* 1. Thl. Aethylenchlorhydrat mit $1^1/_2$ Th. Essigsäureanhydrid in zugeschmolzener Röhre 5—6 Stunden lang auf 110° erhitzt geben *Acetoglykolchorhydrin*, $C_2H_4(OC_2H_3O)Cl$. Hierdurch ist dargethan, dass das Aethylenchlorhydrat noch typischen (an O gebundenen) Wasserstoff enthält, wodurch sich bekanntlich die Chlorhydrine der mehratomigen Alkohole von den Chlorüren der einatomigen unterscheiden. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1023.)

H. Roemer, Ueber *Derivate des normalen Propylalkohols*: Tripropylamin, Chlorkohlensäurepropyläther, Kohlensäurepropyläther, Phenylcarbaminsäurepropyläther. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1100.)

G. A. Barbaglia, Ueber eine *polymere Modification des Isobutylaldehyds.* Wenn man auf Isobutylaldehyd unter starker Abkühlung Chlor, Brom oder Jod einwirken lässt, so erhält man schon nach kurzer Zeit Krystalle von der Formel $C_{12}H_{24}O_3 = 3\,(C_4H_8O)$. Dieselben schmelzen bei 60° und lassen sich in zugeschmolzener Röhre dauernd auf 200° erhitzen, ohne sich zu spalten, werden auch in Berührung mit getrocknetem Chlor, Jod und Brom nicht angegriffen. Sie reduciren Silbersalz langsam, ohne einen Silberspiegel zu erzeugen. Ausserdem haben sie ganz genau alle die verschiedenen Eigenschaften, die Vf. schon früher (C.-Bl. 1873. 135) bei den durch Chlor polymerisirten Aldehyden beschrieben hat. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1064.)

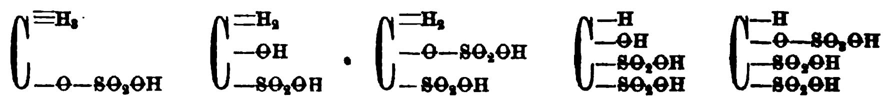
A. Ladenburg, Ueber die *Silicoessigs. u. ihren Aether.* In Fortsetzung seiner früheren Versuche (C.-Bl. 1873. 164) hat Vf. Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther einwirken lassen und dadurch den *Orthosilicoäther*, $SiCH_3(OC_2H_5)_3$, erhalten. Derselbe bildet eine Flüssigkeit von 0,9293 spec. Gew. bei 0°, ist in Wasser unlöslich, wird aber dadurch langsam zersetzt, in Alkohol ist er löslich; Dampfdichte = 170,8 (für H = 2), ber. 178. Im Uebrigen ist er dem Orthosilicopropionäther (a. a. O.) ähnlich. Namentlich liefert er durch Zersetzung mit Jodwasserstoffsäure einen festen in Wasser unlöslichen Körper, der Si-haltig und brennbar ist, und dessen Analysen annähernd der Formel $SiCH_3O_2H$ entsprechen. Die *Silicoessigsäure* verhält sich der genau beschriebenen Silicopropionsäure ähnlich. Sie ist ein amorphes Pulver, das erst bei hoher Temperatur zu Kieselsäure, Kohlens. und Wasser verbrennt. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1029.)

Wislicenus, Ueber die *Aethylenmilchs.* Es ist dem Vf. gegenwärtig gelungen, wenigstens sehr annäherungsweise reine Salze derselben darzustellen, was bei ihrer fast ausnahmslosen Nichtkrystallisirbarkeit nur mit grossen Schwierigkeiten und bedeutendem Materialverluste ausgeführt werden kann. Die dazu führende Methode bestand darin, das nach früher beschriebenem Verfahren möglichst von den krystallisirbaren Salzen der Aethylidenmilchsäure — der gewöhnlichen bei synthetischer Darstellung aus Aethylenhydratcyanür, der optisch activen bei Abscheidung aus thierischen u. menschlichen Körperflüssigkeiten — befreite Präparat mit unzureichenden Quantitäten nahezu absoluten Alkohols zu extrahiren. Es geht dabei wesentlich nur äthylenmilchs. Zink in Lösung, während ein Theil der Verbindung zusammen mit den krystallisirbaren Salzen im Rückstande bleibt. Auch die Methode der fractionirten Fällung der alkoholischen Lösungen durch Aether wurde mit Erfolg angewendet. Die Präcipitate wurden hierauf wieder in Alkohol gelöst und nach dem Filtriren verdunstet. Verfasser hat auf diesen Wegen ein Zinksalz erhalten, welches zu einem Syrup eindunstet, der nach längerem Verweilen im Vacuum zunächst zu einem durchsichtigen spröden Gummi eintrocknet. Letzteres enthält noch etwas Wasser, bei dessen vollkommenem Entweichen im Vacuum die Masse undurchsichtig wird, ohne indessen krystallinische Structur anzunehmen. An der Luft wird es bald wieder feucht und zerfliesst. Die Erscheinungen stimmten bei den durch Synthese gewonnenen und aus verschiedenen Körperflüssigkeiten, wie Fleischflüssigkeit, normalem Harn, Ascitesflüssigkeit verschiedener Abstammung und aus Galle dargestellten Präparate überein. Die Ergebnisse der Elementaranalysen des auf synthetischem Wege, aus Fleisch und Harn erhaltenen Salzes entsprachen der Formel $C_6H_{10}ZnO_6$. Keines der untersuchten Präparate kann Hydrakrylsäure enthalten, da ihre Säure mit Jodwasserstoff sich nicht in Glycerinjodpropionsäure überführen lässt, die Natriumsalze nicht bei 143°, ja nicht bei 160° schmelzen, die Zinksalze mit den Calciumsalzen nicht schwer lösliche Doppelsalze liefern. Für Oxydationsversuche blieben nur sehr geringe Quantitäten der reinen Verbindungen disponibel, so dass dieselben nicht mit ganz entscheidendem Erfolge ausgeführt werden konnten. Oxydationsmittel war Chromsäure. Dieselbe entwickelt aus der Aethylenmilchsäure viel Kohlensäure und liefert neben unveränderter, der Einwirkung entgangener Substanz, viel Oxalsäure und kleinere Mengen einer anderen Säure, deren Salze durchaus die Eigenschaften der Malonsäure besitzen. Hierdurch unterscheidet sich die Aethylenmilchsäure wesentlich von den Aethylidenmilchsäuren. Ameisensäure konnte bisher nicht constatirt werden, wogegen Hydra-

krylsäure beträchtliche Mengen derselben liefert. — Vf. betont, dass sich ihm im Laufe seiner langwierigen Arbeiten die Ueberzeugung von der Besonderheit der Aethylenmilchsäure als vierter Milchsäuremodification, zu welcher er bei der experimentell höchst unerquicklichen Natur ihrer Salze nur sehr allmälig und mit grösster Vorsicht gelangte, in immer entschiedenerer Weise aufdrängt. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 50.)

Max Müller, Ueber *Oxymethansulphonsäure* u. *Oxymethandisulphonsäure.* Die der Isäthionsäure homologe Oxymethansulphonsäure wird leicht erhalten, wenn man auf ein Gemenge von wenig Methylalkohol mit viel Schwefelsäurehydrat (also auf mit Schwefelsäure stark verdünnte Methylschwefelsäure) langsam unter guter Abkühlung Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid einwirken lässt, dann mit Wasser verdünnt, längere Zeit kocht, mit Bleicarbonat neutralisirt und aus dem Filtrate das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff abscheidet. Die Säure sowie ihre Salze sind sehr beständig. Sie ist isomer mit der Methylschwefelsäure und die Isomerie ist bedingt durch die verschiedene Stellung des Schwefels der Sulphogruppen zum Kohlenstoff (s. u. I und II). — Wenn man reinen Methylalkohol mit Schwefelsäureanhydrid übersättigt, das Product mit Wasser verdünnt, längere Zeit kocht, die überschüssige Schwefelsäure durch Bleicarbonat fortschafft und zuletzt mit Kaliumcarbonat sättigt, so erhält man das Kaliumsalz der Oxymethandisulphonsäure, aus welcher Vf. die freie Säure sowie das Bariumsalz darstellte. Von dieser Säure sind zwei Isomere denkbar (III und IV). Vf. hält die Formel IV für die wahrscheinlichere. Sie muss, da sie einen Wasserrest enthält, aus einer Säure mit 3 Schwefelsäureresten entstanden sein, welche man Disulpho-Methylschwefelsäure (V) nennen könnte.

I. II. III. IV. V.



Methylschwefels. Oxymethansulphons. Oxymethandisulphonsäure Disulphomethylschwefelsäure.

Es ist dem Vf. in der That gelungen, die Existenz der Säure (V) experimentell nachzuweisen. Verdünnt man den mit Schwefelsäureanhydrid in der Kälte übersättigten Methylalkohol mit Wasser, neutralisirt gleich, ohne vorher zu kochen, mit Bleicarbonat, entfernt das Blei aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff u. kocht nun längere Zeit, so tritt eine bedeutende Menge Schwefelsäure aus, die im Verhältnisse zur Ausbeute an Oxymethandisulphonsäure steht. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1031.)

J. Grabowski, Ueber die *Verbindungen von Chloral mit Schwefelsäure.* Die vom Vf. früher (C.-Bl. 1873. 434) beschriebene Verbindung $C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11}$ ist genauer untersucht worden und es hat sich erwiesen, dass, wenn man die rohe Masse mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat sehr schwach auf Schwefelsäure zu reagiren anfängt, und man den Körper durch Krystallisation aus Aether reinigt, man dieselbe Verbindung erhielt, wie durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chloral: $C_{10}H_9Cl_{15}S_3O_{16}$. Demnach findet folgende Reaction statt:

$$5\,C_2HCl_3O + 3\,SO_4H_2 - H_2O = C_{10}H_9Cl_{15}S_3O_{16}$$
$$\text{od. } 5\,C_2HCl_3O + S_2O_7H_2 + SO_4H_2 = C_{10}H_9Cl_{15}S_3O_{16}.$$

Hieran knüpft Vf. noch Mittheilungen über andere analoge Verbindungen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1070.)

Th. D. Barry, Ueber das *Propiophenon,* $C_6H_5.CO.C_2H_5$. Dasselbe wurde durch trockne Destillation eines Gemenges von benzoës. und propions. Calcium gewonnen. Die schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruche siedet bei 208—210° (nach Kalle 210°; Popoff 208—212°), ist in Wasser kaum löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, giebt mit saurem schwefligs. Natron keine Verbindung. *Krystallisirtes Nitropropiophenon,* $C_6H_4NO_2.CO.C_2H_5$, wird durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Propiophenon erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in gut ausgebildeten prismatischen Kryställchen, schmilzt bei 100°. Neben diesem wurde auch ein syrupförmiges Nitroproduct erhalten. *Amidopropiophenon,* $C_6H_4NH_2.CO.C_2H_5$, entsteht aus dem vorigen durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure, giebt eine Salzsäureverbindung und ein Platinchlorid. *Secundärer Propyl-Benzolalkohol,* $C_6H_5.C{}^{H}_{OH}.CH_2.CH_3$, bildet sich durch Behandlung des Propiophenons mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung. Sdp. 210—211°. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1007.)

Lossen, Ueber *amidartige Derivate des Hydroxylamins.* Eine früher (C.-Bl. 1872. 291) veröffentlichte Untersuchung der Benzoylderivate des Hydroxylamins lässt es unbestimmt, welche Constitution der *Benzhydroxams.* und *Dibenzhydroxams.* zuzuschreiben ist. Erstere kann $N\{(C_7H_5O)H.OH$ od. $N\{H_2.OC_7H_5O$, letztere $N\{(C_7H_5O)_2.OH$ od. $N\{(C_7H_5O)H(OC_7H_5O)$ sein.

— Die nachstehend mitgetheilten Versuche ergaben für die Dibenzhydroxamsäure die Constitutionsformel $N\{(\Theta_7H_5\Theta)H(\Theta\Theta_7H_5\Theta)$. Dibenzhydroxamsäure zerfällt durch Einwirkung von Barytwasser in Benzhydroxamsäure und Benzoësäure. Ganz anders verläuft die Zersetzung des dibenzhydroxams. Kaliums durch Wasser; dieselbe hat zur Auffindung einer neuen Classe von Körpern geführt, welche Vf. *Carbamidole* nennen will. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$3N(\Theta_7H_5\Theta)_2K\Theta + 2H_2\Theta = N_2\Theta_{19}H_{19}\Theta + 2\Theta\Theta_2 + 3\Theta_7H_5\Theta_2K$$

dibenzhydroxams. Kalium. Phenylcarbamidol.

Die freiwerdende Kohlensäure scheidet einen Theil der Dibenzhydroxamsäure aus dem Kaliumsalz aus, und dieser Theil entzieht sich der Zersetzung. Durch Chloranisyl entstehen aus Hydroxylamin Anis- und Dianishydroxamsäure, die in ihrem ganzen Verhalten so sehr den entsprechenden Benzoylverbindungen gleichen, dass ihnen auch entsprechende Constitution zugeschrieben werden muss. — Durch Einwirkung von Chloranisyl auf Benzhydroxamsäure entsteht ein Benzoylanisylhydroxylamin, $N(C_7H_5\Theta)(\Theta_8H_7\Theta_2)H\Theta$; eine gleich zusammengesetzte Verbindung wird aus Anishydroxamsäure und Chlorbenzoyl erhalten. Diese beiden Verbindungen müssen identisch sein, wenn Dibenzhydroxamsäure u. Dianishydroxamsäure den Formeln $N\}(\Theta_8H_7\Theta)_2\Theta H$ und $N\{(\Theta_8H_7\Theta_2)_2\Theta H$ gemäss constituirt sind; sie müssen dagegen isomer sein, wenn die Dihydroxamsäuren $N\{(\Theta_7H_5\Theta)H(\Theta O_7H_5\Theta)$ und $N\{(\Theta_8H_7\Theta_2)H(\Theta\Theta_8H_7\Theta_2)$ sind. Der Versuch ergiebt die Isomerie beider Verbindungen. Die Verbindung aus Benzhydroxamsäure und Chloranisyl zerfällt durch Barytwasser in Anissäure und Benzhydroxamsänre; ihr Kaliumsalz zersetzt sich in wässriger Lösung in Anissäure, Kohlensäure und Phenylcarbamidol. Die Verbindung aus Anishydroxamsäure und Chlorbenzoyl dagegen zerfällt durch Barytwasser in Benzoësäure und Anishydroxamsäure, ihr Kaliumsalz zersetzt sich in Benzoësäure, Kohlensäure und das dem Phenylcarbamidol entsprechende Aniscarbamidol, $N_2\Theta_{22}H_{25}\Theta_4$.

Diese Umsetzungen beweisen für d. Dibenzhydroxams. die Formel $N\{(\Theta_7H_5\Theta)H(\Theta\Theta_7H_5\Theta)$, für dibenzhydroxamsaure Salze die Formel $N\{(\Theta_7H_5\Theta)M(\Theta\Theta_7H_5\Theta)$; das Metall der Salze ersetzt ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom. — Ob Benzhydroxams. $N\{(\Theta_7H_5\Theta)H.\Theta H$ od. $N\{H_2.(\Theta\Theta_7H_5\Theta)$ ist, bleibt unentschieden. Aus mehrfachen Gründen, namentlich aus dem ganz verschiedenen Verhalten der benzhydroxamsauren und dibenzhydroxamsauren Salze erscheint für die Säure die Formel $N\{(\Theta_7H_5\Theta)H.\Theta H$, für ihre Salze die Formel $N\{(\Theta_7H_5\Theta)H.\Theta M$, wahrscheinlich.

Carbamidole. Die Untersuchung des Phenylcarbamidols ist unter des Vfs. Leitung von einem seiner Schüler, Stud. **Rotermund**, ausgeführt. Aus den Analysen liesse sich allenfalls auch die Formel $N_2C_{18}H_{17}\Theta$ ableiten, die indess mit der Bildungs- u. Umsetzungsweise nicht in Einklang zu bringen ist. *Phenyl-Carbamidol* ist in Alkohol schwer in der Kälte, mässig in der Wärme löslich, unlöslich in Wasser, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt erst über 200°, sublimirt und destillirt wenigstens theilweise unzersetzt. Es verbindet sich nicht mit Alkalien und nicht mit Säuren, wird aber durch mehrstündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Anilin zerlegt.

$$N_2\Theta_{19}H_{19}\Theta + H_2\Theta = \Theta\Theta_2 + 3N\Theta_6H_7.$$

Auch beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 180° entsteht Anilin, ohne dass gleichzeitig Gas entwickelt würde. Mittels der Benzhydroxamsäure und des Phenylcarbamidols kann demnach Benzoës. in Anilin verwandelt werden, indem die Carboxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt wird. In gleicher Weise liefern substituirte Benzoësäuren substituirte Aniline. Das Aniscarbamidol z. B., welches in seinen Eigenschaften sehr dem Phenylcarbamidol gleicht, zersetzt sich durch conc. Salzsäure in Kohlensäure und Amidoanisol; nur der Unterschied findet Statt, dass letzteres durch die conc. Salzsäure gleichzeitig weiter zerlegt wird in Chlormethyl und Amidophenol. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Wiesb. 48.)

Reihe der aromatischen Körper.

Aug. Faust, Verhalten des *Monochlorphenols vom Siedp. 218°* in der Kalischmelze. Petersen u. Baehr-Predari (C.-Bl. 1871. 378) haben angegeben, dass das Monochlorphenol von 218° Siedp. beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon gebe. Diese Angabe hat Vf. geprüft und unrichtig gefunden. Er erhielt eine verhältnissmässig grosse Menge Resorcin, dagegen kein Hydrochinon: nur konnte eine Grünfärbung des Rohproductes durch Eisenchlorid bemerkt werden, und wenn diese, was keineswegs feststeht, wirklich von Hydrochinon herrührt, so kann dasselbe nur in unbedeutender Menge und als Nebenproduct auftreten. Auf die theoretischen Schlussfolgerungen in Bezug auf die Structur des Chlorphenols und der damit zusammenhängenden Körper ist zu verweisen. (Ber. Chem. Ges. 6. 1022.)

W. C. Williams, Ueber *Terebinsäure* u. *Pyroterebinsäure*. Terebinsäure wird am

besten folgendermaassen dargestellt: 200 Grm. Terpentinöl werden allmälig mit 800 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 versetzt und auf 80° erwärmt; wenn die Einwirkung beendigt ist, so erhitzt man noch 24 Stunden im Wasserbade, indem man portionsweise so lange Salpeters. von 1,4 spec. Gew. zufüllt, bis das Anfangs gebildete Harz durch weitere Oxydation verschwindet, dann wird auf $^1/_8$ des Volums eingedampft und Wasser zugesetzt. Der flockige gelbe Niederschlag soll nach Caillot Terephtalsäure und Terebinsinsäure enthalten. Svanberg u. Eckmann ziehen das Auftreten von Terephtalsäure in Zweifel, während Hofmann geringe Mengen von Insolinsäure (Terephtalsäure) beobachtet hat. Obgleich Vf. genau nach Caillot's Vorschrift verfuhr, konnte er in dem aus 200 Grm. Terpentinöl erhaltenen Niederschlage keine Terephtalsäure auffinden. Die eingedampfte Flüssigkeit setzt dann beim Stehen Krystalle von Terebinsäure und saurem oxalsauren Ammoniak ab. Beide können durch wiederholte Krystallisation getrennt werden, oder auch dadurch, dass man die Oxalsäure mit essigs. Blei ausfällt. Für die reine Terebinsäure fand Vf. den Schmelzp. 175°, während Caillot 168° angiebt. Die Angabe Svanberg's und Eckmann's, dass die Terebinsäure ausser den terebinsauren Salzen, $C_7H_9MO_4$, auch noch die sog. diaterebins. Salze, $C_7H_{10}M_2O_5$, giebt, bestätigt Vf. durch Darstellung der entsprechenden Barium- und Silbersalze. — Die Pyroterebins., von Rabourdin entdeckt, entsteht durch trockne Destillation der Terebinsäure. Sie spaltet sich beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Isobuttersäure und bei der Behandlung mit Salpetersäure giebt sie Oxalsäure und Isobuttersäure. Demnach erscheint es unzweifelhaft, dass sie die Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\rangle CH-CH=CH-CO_2H$$

hat. Hieraus lässt sich noch nicht mit Sicherheit ein Schluss auf die Constitution der Terebinsäure und des Terpentinöls ziehen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1094.)

W. Petrieff, Ueber die *Aethylcrotonsäure*. Die Aethylcrotonsäure und die Diäthoxalsäure, aus welcher sie entsteht, können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$\text{Diäthoxalsäure: }\begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3-CH_2\end{matrix}\Big\rangle COH-CO_2H.$$

$$\text{Aethylcrotons.: }\begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3-CH\end{matrix}\Big\rangle C-CO_2H.$$

Die Bildung der Aethylcrotonsäure lässt kaum einen Zweifel darüber, dass ihr wirklich diese Constitution zukommt; die Säure erscheint also allerdings als äthylisirte Crotonsäure: $CH_3-CH=C(C_2H_5)-CO_2H$, aber man kann auch sagen, sie sei eine Isosäure aus der Reihe der Akrylsäure mit doppelter Bindung gerade an der Verzweigungsstelle. Beim Schmelzen mit Kalihydrat spaltet sich die Aethylcrotonsäure, wie Frankland u. Duppa schon fanden, in Essigs. u. Butters. Welche Buttersäure dabei gebildet wird, ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden, erscheint aber, nachdem Williams (s. d. vor. Mitth.) gezeigt hat, dass die isomere Pyroterebinsäure Isobuttersäure liefert, von einigem Interesse. Vf. hat gefunden, dass es Normal-Buttersäure ist, und diese Spaltung beweist die Richtigkeit der oben mitgetheilten Formeln. Schliesslich stellt Vf. die sechs möglichen Formeln der Säuren $C_6H_{10}O_2$ aus der Akrylsäurereihe zusammen, welche bei der Spaltung Essigsäure und eine der beiden Buttersäuren liefern. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1098.)

V. Meyer, Ueber die *Einwirkung von ameisensaurem Natron auf Sulphobenzoësäure und auf Benzoësäure*. Nachdem Vf. durch eine ausführliche Untersuchung aller auftretenden Substanzen nochmals nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von ameisens. Natron auf sulphobenzoësauren Kali keine Spur Terephtalsäure entsteht, führte er den Nachweis, dass die Bildung der Terephtalsäure aus Kaliumsulphobenzoat und Natriumformiat schon bei einem Erhitzungsgrade vor sich geht, bei welchem aus Kaliumbenzoat keine Spur einer Dicarbonsäure entsteht. Erhitzt man in gleich grossen und gleich gestalteten Schalen 10 Grm. einer nach v. Richter bereiteten Mischung von C_6H_5COOK und $HCOONa$ einestheils und 10 Grm. einer nach Vf. bereiteten Mischung von $C_6H_4\begin{cases}SO_3K\\COOK\end{cases}$ und $HCOONa$ andererseits gleichzeitig in einem Bleibade über einer Bunsen'schen Flamme unter genau denselben Bedingungen und unterbricht den Versuch, sobald eine Probe der Sulphobenzoësäuremischung beim Ansäuren nach SO_2 riecht, so erhält man aus der Sulphobenzoësäuremischung Isophtalsäure, die in allen Eigenschaften mit der früher beschriebenen übereinstimmt, während aus der Benzoësäuremischung, die während des Versuchs ausser einer geringen Graufärbung (Verkohlung) gar keine Veränderung zeigt, auch nicht die geringste Spur einer Dicarbonsäure erhalten wird; die Benzoësäure bleibt völlig intact. Während des ganzen Versuches war die Erhitzung so geleitet, dass ein Theil des Bleies (in den oberen Schichten) ungeschmolzen blieb, die von V. v. Richter gegen die vom Vf. vor fast vier Jahren gezogenen Schlüsse gemachten Einwürfe (C.-Bl. 1873. 581) entbehren hiernach jeder Begründung. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 40.)

Wislicenus theilt mit, dass nach in seinem Laboratorium von **Conrad** ausgeführten Versuchen durch Erhitzen von benzoësaurem Natrium bis zur Verkohlung schon allein

Terephtalsäure neben Isophtalsäure entsteht. Es ist daher die Gegenwart ameisensauren Salzes durchaus nicht erforderlich und zeigen diese Versuche in eclatantester Weise, dass die Beobachtungen v. Richter's mit der schönen Reaction von Meyer gar nichts zu thun haben. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 50.)

J. Grabowski, Ueber die Einwirkung von *Pyromellithsäure auf α-Naphtol.* In den beiden früheren Mittheilungen (C.-Bl. 1871. 676 u. 694) über die Einwirkung von mehrbasischen Säuren auf α-Naphtol hat Vf. gezeigt, dass dabei keine rein ätherartigen Verbindungen, aber zwei neue Classen von Körpern entstehen, nämlich solche, in denen der phenolartige Charakter des Naphtols unverändert geblieben ist, und andererseits indifferente Substanzen, welche man als Anhydride der ersten betrachten kann. Alle diese Verbindungen bilden sich durch Wasserabspaltung auf die Weise, dass die ΘH-Gruppe von der Säure mit einem Atom Wasserstoff des Naphtalinkernes sich verbindet und die beiden übrig bleibenden Gruppen unter Bildung einer ketonartigen Verbindung zusammentreten. Kohlensäure mit α-Naphtol giebt eine Verbindung, deren Formel

$$\mathrm{C_{21}H_{12}\Theta_2} = \mathrm{C\Theta}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{C_{10}H_6}\\ \\ \mathrm{C_{10}H_6}\end{matrix}\right\rangle\Theta,$$

also $C\Theta(\Theta H)_2 + 2\,C_{10}H_7\Theta H - 3\,H_2\Theta = C_{21}H_{12}\Theta$ ist. Phtalsäure giebt zwei Körper, $C_{28}H_{18}\Theta_4$ und $C_{28}H_{16}\Theta_3$, also

$$C_6H_4(C\Theta\Theta H)_2 + 2C_{10}H_7\Theta H - 2H_2\Theta = C_{28}H_{18}\Theta_4$$
$$C_6H_4(C\Theta\Theta H)_2 + 2C_{10}H_7\Theta H - 3H_2\Theta = C_{28}H_{16}\Theta_3.$$

Die gegenwärtigen Mittheilungen beziehen sich auf das Verhalten der Pyromellithsäure, $C_6H_2(C\Theta\Theta H)_4$, zu dem α-Naphtol. Vf. hat hier unter Abspaltung verschiedener Mengen Wasser verschiedene Producte erhalten, welche sogleich unter Nr. 1—5 verzeichnet sind. Zur Vergleichung und der leichteren Uebersicht wegen schliesst er noch die mit Phtalsäure (Nr. 6 und 7) und die mit Kohlensäure erhaltenen Producte (Nr. 8) an.

Nr. 1. Di-α-naphtolpyromellitheïnsäure:
$$C_6H_2(C\Theta\Theta H)_4 + 2\,C_{10}H_8\Theta - 2\,H_2\Theta = C_{30}H_{18}\Theta_8.$$

Nr. 2. Tri-α-naphtolpyromellitheïnsäure:
$$C_6H_2(C\Theta\Theta H)_4 + 3\,C_{10}H_8\Theta - 3\,H_2\Theta = C_{40}H_{24}\Theta_8.$$

Nr. 3. Tri-α-naphtolhemianhydridpyromellitheïnsäure:
$$C_6H_2(C\Theta\Theta H)_4 + 3\,C_{10}H_8\Theta - 4\,H_2\Theta = C_{40}H_{22}\Theta_7.$$

Nr. 4. α-, β- und γ-Tetra-α-naphtolhemianhydridpyromellitheïnsäure:
$$C_6H_2(C\Theta\Theta H)_4 + 4\,C_{10}H_8\Theta - 5\,H_2\Theta = C_{50}H_{28}\Theta_7.$$

Nr. 5. Pyromellitheïntetra-α-naphtolanhydrid:
$$C_6H_2(C\Theta\Theta H)_4 + 4\,C_{10}H_8\Theta - 6\,H_2\Theta = C_{50}H_{26}\Theta_6.$$

Nr. 6. Phtaleïndi-α-naphtol:
$$C_6H_4(C\Theta\Theta H)_2 + 2\,C_{10}H_8\Theta - 2\,H_2\Theta = C_{28}H_{18}\Theta_4.$$

Nr. 7. Phtaleïndi-α-naphtolanhydrid:
$$C_6H_4(C\Theta\Theta H)_2 + 2\,C_{10}H_8\Theta - 3\,H_2\Theta = C_{28}H_{16}\Theta_3.$$

Nr. 8. Carboneïndi-α-naphtolanhydrid:
$$C\Theta(\Theta H)_2 + 2\,C_{10}H_8\Theta - 3\,H_2\Theta = C_{21}H_{12}\Theta_2.$$

(Ber. Chem. Ges. **6.** 1065.)

A. Brückner erhielt durch *Digestion von Paranitranilin* mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff: *Dinitrosulphocarbanilid*, $CS(NHC_6H_4N\Theta_2)_2$. Kleine gelbe Nadeln, in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, Schmelzp. 160—161°. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1103.)

E. Demole, Ueber das *Oxäthenanilin.* Diese bereits von Ladenburg (C.-Bl. 1873. 294) durch Erhitzen von Oxäthenparamidobenzoësäure auf 210° erhaltene Base ist von dem Vf. durch Synthese gewonnen worden, nämlich durch directe Vereinigung von Aethylenoxyd und Anilin. Ihre Analyse ergab die Formel $C_8H_{11}N\Theta$. Sie ist zähflüssiger als das Anilin. Frisch bereitet ist sie farblos und färbt sich auch an der Luft nur sehr wenig. Sie ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether ebenso, in Chloroform leicht löslich. Ihre wässrige Lösung wird durch Chlorkalklösung grün gefärbt. Bei 0° hat sie ein spec. Gew. von 1,110. Ihr Siedepunkt liegt bei 280°, sie verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit Säuren, doch sind ihre Salze ausserordentlich löslich u. zerfliesslich. Das Chlorhydrat in conc. Lösung, mit einer conc. Lösung von Platinchlorid und wenig Alkohol vermischt, liefert nach dem Stehen über Kalk schöne rothbraune Krystalle, deren Analyse die Formel $(C_2H_4\Theta C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$ ergab. — Aus der Bildungsweise des Oxäthenanilins darf man schliessen, dass seine Constitution durch die Formel $N\left\{\begin{matrix}H\\ C_6H_5\\ CH_2-CH_2\Theta H\end{matrix}\right.$ ausgedrückt werden

kann, entsprechend dem von Wurtz dargestellten Hydroxäthylenamin, $\Theta H_2(\Theta H-\Theta H_2NH_2)$. Da beide Verbindungen noch die Gruppe der primären Alkohole $\Theta H_2(\Theta H)$ enthalten, so werden sie sich wahrscheinlich oxydiren lassen, wobei sie Glykokoll und Phenylglykokoll liefern müssen, entsprechend dem von Liebreich ausgeführten Uebergange des Neurins in Betaïn. (Ber. Chem. Ges. 6. 1024.)

C. Graebe und **H. Caro**, Ueber die *Constitution des Rosanilins*. Um hierüber weitere Aufschlüsse zu erlangen, wurde mit einer neuen Untersuchung der aus dem Rosanilin durch Einwirkung der salpetrigen Säure erhaltenen stickstofffreien Säure begonnen. Caro hatte für dieselbe die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ aufgestellt, welche nach den Griess'schen Reactionen die wahrscheinlichste ist und in einfachster Beziehung zu der des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3$, steht. H. Fresenius gelangte für die Verbindung von Wanklyn und Caro dagegen zu der Formel $C_{26}H_{28}O_{10}$. Eine neue, auf die Ermittelung der Zusammensetzung obiger Säure gerichtete Untersuchung war aber besonders deshalb geboten, da Schorlemmer und Dale für den von Schmitt und Kolbe zuerst aus dem Phenol erhaltenen Farbstoffe, dem sie den Namen Aurin geben, die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ aufstellen und da dieses Aurin mit obigem Körper eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit besitzt. **Graebe** behält für die Säure aus Rosanilin den Namen Rosolsäure bei. Aus einer grossen Anzahl Analysen von sorgfältigst und nach verschiedenen Methoden gereinigter Rosolsäure geht zweifellos die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ hervor, so dass also bei der Ueberführung des Rosanilins in die Diazoverbindung und nachherigem Austritte der Stickstoffatome dreimal die Imidogruppe NH durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird. Die Untersuchung der durch Reduction erhaltenen *Leukorosolsäure* führte zu der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_3$. Dieselbe ist als eine Trioxyverbindung zu betrachten, da sie sich leicht in die Triacetyl-Verbindung $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$ überführen lässt. In welcher Beziehung die Rosolsäure zu dem Aurin steht, lassen die Vff. vorläufig noch unentschieden. Für erstere sind wie für letztere die Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien sehr charakteristisch und zur Reindarsellung besonders geeignet. Bei Anwendung von vollkommen reiner Rosolsäure liefern dieselben farblose wässrige Lösungen. In Bezug auf diese Verbindungen zeigt sich grosse Analogie mit dem Rosanilin. Dieses, wie seine methylirten und phenylirten Derivate bilden mit sauren schwefligsauren Alkalien farblose krystallisirte Verbindungen, welche gleichfalls durch stärkere Säuren wieder leicht zerfallen und deren genaue Untersuchung sich die Vf. vorbehalten. — Wie das Rosanilin sich mit Blausäure zu der farblosen Base $C_{20}H_{19}N_3,HCN$ vereinigt, so liefert die Rosolsäure die Verbindung $C_{20}H_{16}O_3,HCN$, welche sich wie eine Säure oder ein Phenol verhält. Eine Uebereinstimmung im Verhalten tritt ferner beim Behandeln des Rosanilins wie der Rosolsäure mit Essigsäureanhydrit hervor; in beiden Fällen entstehen farblose Verbindungen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. — Rosolsäure mit Wasser auf 200° erhitzt, liefert einen farblosen krystallisirten Körper, der vielleicht mit dem von Liebermann aus Rosanilin erhaltenen identisch ist.

Hieran knüpft **Graebe** einige theoretische Betrachtungen, bei denen er folgende Formeln zu Grunde legt:

$$\Theta_6H_3(H_2N)\begin{matrix}\Theta H_2\Theta_6H_4NH\\ \Theta H_2\Theta_6H_4NH\end{matrix}\Big\} \qquad \Theta_6H_3(H_2N)\begin{matrix}\Theta H_2\Theta_6H_4NH_2\\ \Theta H_2\Theta_6H_4NH_2\end{matrix}$$

Rosanilin. — Leukanilin.

$$\Theta_6H_3(\Theta H)\begin{matrix}\Theta H_2\Theta_6H_4\Theta\\ \Theta H_2\Theta_6H_4\Theta\end{matrix}\Big\} \qquad \Theta_6H_3(\Theta H)\begin{matrix}\Theta H_2\Theta_6H_4\Theta H\\ \Theta H_2\Theta_6H_4\Theta H\end{matrix}$$

Rosolsäure. — Leukorosolsäure.

Er hebt hervor, dass die Entstehung des Rosanilins, sowie der Uebergang desselben in Rosolsäure mit diesen Formeln gut übereinstimmt, aber das bisher bekannte Verhalten von Rosanilin und Leukanilin gegen Jodmethyl mit ihnen nicht gut harmonirt, da nach den Versuchen von Hofmann und Girard im Rosanilin sich nur drei und im Leukanilin nur fünf Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzen lassen. Der Vf. hofft später im Stande zu sein, die Berechtigung obiger Formeln eingehender discutiren zu können. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Wiesb. 47.)

Oppenheim hat das früher von Dessaignes dargestellte *Einwirkungsproduct von Quecksilberoxyd auf Benzamid* aufs Neue untersucht. Während frühere Analysen Zweifel übrig liessen, ob man es mit einem Additionsproducte zu thun habe, oder mit dem Substitutionsproducte $Hg(\Theta_7H_5\Theta NH)_2$, haben eine Reihe übereinstimmender Quecksilberbestimmungen die letztere Formel mit Sicherheit festgestellt. Schwefelkohlenstoff und Carbanilid scheiden schon bei niederer Temperatur Schwefelquecksilber aus, während Benzamid u. Benzonitril, im ersten Falle auch Schwefelkohlenoxyd, aber kein Benzoylguanidin oder Benzoylharnstoff entstehen. Bei einem constanten und hohen Schmelzpunkte zersetzt sich die Quecksilberverbindung nicht. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesbaden 48.)

Jul. Strakosch, Ueber *Nitro- und Amidobenzylamide*. Nitrobenzylamin erhält man durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Nitrobenzylchlorid. Es findet sich in

dem Reactionsproducte ein *secundäres Nitrobenzylamin*, $(\Theta_6H_4N\Theta_2.\Theta H_2)_2NH$, u. ein *tertiäres Nitrobenzylamin*, $(\Theta_6H_4N\Theta_2.\Theta H_2)_3N$. Jenes bildet gelbliche glänzende, in heissem Alkohol leicht, in Wasser und Aether nicht lösliche Blätter, die bei 93° schmelzen. Letzteres krystallisirt in weissen glänzenden, in heissem Alkohol sehr wenig, in Wasser u. Aether nicht löslichen Nadeln. Nitrobenzol und Essigsäure wirken in der Hitze lösend. Schmelzp. 163°. Das secundäre Amin besitzt basische Eigenschaften. Es verbindet sich mit Salzsäure und giebt ein Platindoppelsalz. Das tertiäre Amin dagegen hat keine basischen Eigenschaften mehr. Ausser diesen beiden Aminen findet sich noch in dem Rohproducte ein zweites secundäres Nitrobenzylamin, welches mit dem beschriebenen isomer ist. — *Secundäres Amidobenzylamin:* $(\Theta_6H_4NH_2.\Theta H_2)_2NH$, und *tertiäres Amidobenzylamin*, $(\Theta_6H_4NH_2.\Theta H_2)_3N$, wurden aus dem vorigen durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Das erstere bildet atlasglänzende Nadeln oder Blätter, in Wasser, Alkohol und Aether in der Wärme löslich, bei 106° schmelzend. Das letztere krystallisirt in diamantglänzenden Octaëdern, die in heissem Alkohol u. Aether gut, in Wasser nicht löslich sind und bei 136° schmelzen. Beide haben basische Eigenschaften. Sie geben salzsaure Salze und die entsprechenden Platindoppelverbindungen. — *Nitrobenzylphenylamin*, $(\Theta_7H_6N\Theta_2)(\Theta_6H_5)NH$, wurde durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Anilin erhalten. Es bildet glänzende spiessartige Nadeln von goldgelber Farbe, ist in heissem Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 68° zu einer gelben Flüssigkeit, besitzt basische Eigenschaften und giebt ein salzs. Salz und eine Platindoppelverbindung. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht *Amidobenzylphenylamin*, $(\Theta_7H_6NH_2)(\Theta_6H_5)NH$, welches in seideglänzenden, an der Luft roth werdenden Schuppen krystallisirt, in Aether, Alkohol und Benzol löslich ist und bei 88° schmilzt. Es giebt ein salzsaures Salz u. eine Platindoppelverbindung. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1056.)

Lydia Sesemann, Ueber die *benzylirte und dibenzylirte Essigsäure*. Diese Verbindungen wurden erhalten, indem man nach der Methode von Frankland und Duppa Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Essigäthers einwirken liess. Dabei verliefen folgende beiden Reactionen:

$$\Theta H_2.Na - \Theta\Theta_2.\Theta_2H_5 + \Theta_7H_7Cl = \Theta H_2.\Theta_7H_7 - \Theta\Theta_2.\Theta_2H_5 + NaCl.$$
$$\Theta HNa_2 - \Theta\Theta_2.\Theta_2H_5 + 2\,\Theta_7H_7Cl = \Theta H(\Theta_7H_7)_2 - \Theta\Theta_2\Theta_2H_5 + 2\,NaCl.$$

Die erste Säure, benzylirte Essigsäure oder sogen. Hydrozimmtsäure, wurde aus ihrem Aether durch Verseifen mit weingeistiger Kalilauge und Behandlung desselben mit Salzsäure isolirt. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 47° und siedet bei 280°. Die zweite Säure auf analoge Weise erhalten, bildet schöne farblose Prismen, die bei 85° schmelzen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1085.)

Aug. Kekulé u. **A. Fleischer**, Untersuchungen über einige *Körper der Camphergruppe*: *Carvol* u. *Carvakrol*: Das Carvol kann durch fractionirte Destillation des Kümmelöls fast völlig rein erhalten werden, leichter aber, wenn man seine krystallinische Schwefelwasserstoffverbindung durch alkoholische Kalilösung zerlegt. Es siedet bei 224—225°. Durch krystallisirte Orthophosphorsäure geht es in Carvakrol über. Letzteres siedet bei 232—232,5°, ist in allen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen *Oxycymol* u. *Camphokreosot* (C.-Bl. 1873. 583) identisch. Mit Dreifach- und Fünffach-Schwefelphosphor erzeugt es Cymol und Thiocymol. Auch das Carvol wird von Schwefelphosphor leicht angegriffen und giebt Cymol resp. Thiocymol. Das auf die eine od. andere Weise erhaltene Cymol giebt durch Oxydation *gewöhnliche Toluyls.* (Schmelp. 175—176°) u. bei weiterer Oxydation Terephtalsäure, und das Thiocymol ist mit dem aus Campher dargestellten identisch. Das Oxycymol ist nun isomer mit dem Thymol. Da beide sich von demselben Cymol herleiten, so repräsentiren sie die zwei nach der Theorie möglichen Modificationen des Oxycymols. Sie werden nun weiter mit einander verglichen. Thymol giebt nach Engelhard und Latschinoff mit Phosphorsäureanhydrid Propylen und γ-Kresol. Auch Carvakrol giebt Propylen und ein nicht näher untersuchtes Kresol. Thymol giebt mit Natrium und Kohlensäure bei 120° schmelzende *Thymotinsäure*; Carvakrol durch dieselbe Reaction eine isomere Oxycymolcarbonsäure, $\Theta_6H_2.\Theta H_3.\Theta_3H_7.\Theta H.\Theta\Theta_2H$, welche nach dem für synthetisch dargestellte Oxysäuren gebräuchlichen Nomenclaturprincip als *Carvakrotinsäure* bezeichnet werden könnte. — Zu Phosphorsuperchlorid verhält sich das Oxycymol (Carvakrol) wie die einfacheren Phenole; aus 1 Mol. wird Chlorcymol erzeugt, während 3 weitere Mol. mit dem gebildeten Phosphoroxychlorid einen bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung flüchtigen, festen und krystallisirbaren Phosphorsäureäther erzeugen. Das Chlorcymol siedet bei 214° und liefert bei der Oxydation eine bei 184—186° schmelzende Monochlortoluylsäure. Die Sulphosäure des Oxycymols (Carvakrols) ist fest und krystallisirbar. Sie liefert, mit Braunstein und verdünnter Schwefels. erhitzt, reichliche Mengen von *Thymoil*. Das so entstandene Thymochinon ist identisch mit dem aus Thymol dargestellten. Das scheinbar Auffallende dieser Thatsache erklären die Vff. durch Vergleichung der beiden Oxycymole. Auf weitere sich hier anknüpfende theoretische Betrachtungen ist zu verweisen. - (Ber. Chem. Ges. **6**. 1087.)

J. de Santos e Silva, Ueber die *Bromcamphocarbonsäure.* Die Camphocarbonsäure, welche man erhält, wenn man die Natriumverbindung des Borneols (entstanden durch Einwirkung von Natrium auf Campher in siedender Toluollösung) mit Kohlensäure behandelt, steht zum Campher in derselben Beziehung wie die Benzoësäure zum Benzol, schmilzt bei 118—119° und giebt mit Brom eine energische Reaction unter Bromwasserstoffsäureentwicklung. Das Product ist *Bromcamphocarbonsäure*, $C_{10}H_{14}Br.CO_2H$. Dieselbe ist in Alkohol und Aether sehr löslich, von Wasser wird sie nur wenig gelöst. Sie zerfällt ausnehmend leicht in Kohlensäure und Monobromcampher. Die trockne Säure erleidet diese Zersetzung schon beim Erhitzen auf 65°, eine Lösung in Alkohol oder in wässrigem Alkohol wird beim Kochen leicht und vollständig zerlegt; bei gewöhnlicher Temperatur kann die Säure unverändert aufbewahrt werden. Der bei dieser Zersetzung entstehende Monobromcampher ist mehrfach analysirt worden; er krystallisirt leicht aus wässrigem Alkohol, schmilzt bei 76° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem bekannten Monobromcampher überein. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1092.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. v. Knieriem u. Ad. Meyer, Ueber die *Ursache der Essiggährung.* Die Resultate dieser bereits (C.-Bl. 1873. 570) citirten Untersuchung sind folgende: 1. Die Anwesenheit von *Mycoderma aceti* ist bei der Essigbildung aus alkoholischen Flüssigkeiten (so weit unsere wissenschaftliche Erfahrung reicht) unumgänglich nothwendig. 2. Die Wirkung des Mycoderma aceti ist höcht wahrscheinlich eine physiologische, d. h. die Essigbildung ist eng mit dem Gesammtstoffwechsel der Pflanze verknüpft. 3. Das Mycoderma ist gegen den raschen Wechsel in dem Säuregehalte der gährenden Flüssigkeit sehr empfindlich, weshalb sich für die Praxis der Essigbereitung die schon vielfach angewandte Methode sehr empfiehlt, den gährenden Essig immer in einer continuirlichen Reihefolge des Säuregehaltes durch die verschiedenen Fässer laufen zu lassen. 4. Die Essigbildung geht auch ganz ohne organische stickstoffhaltige Nahrung von Statten, doch verläuft dieselbe viel rascher, wenn hoch organisirte stickstoffhaltige organische Substanzen, vermuthlich in erster Linie Proteïnkörper, zugegen sind, weil diese ein üppigeres Wachsthum des Essigpilzes begünstigen. 5. Bei einer Temperatur, die unter 18° C. liegt, gedeiht das Mycoderma aceti sehr spärlich, und dem entsprechend geht die Säuerung bei dieser Temperatur sehr langsam vor sich. 6. Das Mycoderma aceti ist allem Anscheine nach eine Bacterienart, die sich durch Quertheilung vermehrt und einen unbeweglichen und beweglichen Zustand zeigt. Mit dem beweglichen Zustande ist eine rapide Säuerung der Flüssigkeit verbunden. 7. Ozonhaltige Luft oxydirt den Alkohol nicht zu Essigsäure. — Im Allgemeinen würden diese Resultate mit den Pasteur'schen übereinstimmen, nur in 2. gehen die Vff. noch über denselben hinaus, indem sie die Essiggährung ihrer Ursächlichkeit nach in allen Stücken als der alkoholischen Gährung analog auffassen. (Landwirthsch. V.-St. **16.** 327.)

C. Mylius u. E. Mylius, Ueber die *Zusammensetzung d. Cascarillins.* Dieser zuerst von Duval aufgefundene Körper wurde von den Vffn. in Form eines weissen in Wasser unlöslichen Absatzes in Extr. Cascarillae beobachtet. Sie beschreiben denselben und bestätigen mehrere Angaben von Duval. Dagegen stehen ihre Beobachtungen in Widerspruch mit der Angabe Tuson's, dass das Cascarillin grosse Aehnlichkeit mit dem Ricinin haben solle. Während letzteres eine wenig charakterisirte Base ist, verhält sich das Cascarillin gegen Alkalien und Säuren indifferent und enthält keinen Stickstoff. Die Analyse ergab $C_6H_9O_2$, welche Formel selbstverständlich zu verdoppeln ist. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1051.)

E. Mylius, Ueber ein *Oxydationsproduct des Caryophyllins.* Das Caryophyllin wird durch Einwirkung von Salpetersäure oxydirt und giebt *Caryophyllinsäure*, $C_{20}H_{32}O_6$. Von dieser beschreibt Vf. das Natrium-, Silber- und Bariumsalz. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1053.)

Pfeffer, Ueber die Beziehung des *Lichtes zur Rückbildung von Eiweissstoffen* aus dem beim Keimen der Papilionaceen gebildeten *Asparagin.* Beim Keimen der Papilionaceen vermittelt das Asparagin, wie der Vf. (Jahrb. f. wiss. Bot. **8**) nachgewiesen hat, die Wanderung der Reserveproteïnstoffe zu dem wachsenden Organe des keimenden Pflänzchens, in denen es dann zu eiweissartigen Körpern regenerirt wird. Die Reserveproteïnstoffe wandern in Form von Asparagin und nach Entleerung der Cotyledonen ist in der am Lichte wachsenden Pflanze kein Asparagin mehr zu finden, im Dunkeln keimende Pflänzchen bleiben hingegen bis zu ihrem Untergange mit Asparagin erfüllt. Der Vf. hat schon in seiner ersten Publication dem Lichte nur eine indirecte Bedeutung für die Regeneration von Eiweissstoffen aus Asparagin zuerkannt und ein weiteres Experiment hat diese Ansicht schlagend erwiesen. Das Asparagin ist reicher an Stickstoff und ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff als Legumin; bei der Entstehung aus diesem müssen also die beiden zuletzt genannten Elemente, gleichviel in welcher Weise, theilweise abgespalten werden, und umgekehrt ist eine Addition von Kohlenstoff und Wasserstoff nothwendig, um Eiweissstoff aus Asparagin zu regeneriren. Im Dunkeln hat die keimende Pflanze durch Wachsthum und Athmung das gesammte stickstofffreie plastische Material consumirt, wenn in dem Pflänz-

chen noch eine Menge Asparagin enthalten ist, welches sich nun aus Mangel an genügenden Kohlenstoffverbindungen nicht in Eiweissstoffe rückbilden kann. Dieses ist aber in dem am Lichte sich entwickelnden Pflänzchen möglich, indem die mittlerweile entfalteten Blätter geeignetes Material durch ihre assimilirende Thätigkeit schaffen. Dem entsprechend bleibt nun eine Pflanze — zum Versuche dienten gelbe Lupinen — ganz mit Asparagin erfüllt, wenn sie am Lichte in kohlensäurefreier Atmosphäre erzogen wird und folglich nicht assimiliren kann. Dadurch ist denn aber die obenerwähnte indirecte Bedeutung des Lichtes für die Regeneration von Eiweissstoffen aus Asparagin schlagend erwiesen. Diese indirecte Bedeutung der Beleuchtung ist auch daraus zu folgern, dass bei Tropaeolum, wo nur in dem allerersten Keimungsstadium Asparagin auftritt, dieses sowohl am Lichte, als auch im Dunkeln vollkommen verschwindet, indem hier normalerweise diese Rückbildung zu einer Zeit geschieht, in welcher stickstofffreie Reservestoffe noch in Menge vorhanden sind. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 68.)

H. Ritthausen, Notiz über die *asparaginähnliche Substanz* in Wickensamen. Die vom Vf. früher (C.-Bl. 1871. 8) gemachten Angaben ergänzt derselbe jetzt, indem er mittheilt, dass die Analyse eines neuen Präparates dieselbe Zusammensetzung wie das früher gefundene zeigte. Die nähere Untersuchung, welche über den Charakter und die Constitution Aufschluss geben sollte, musste auf spätere Zeit vertagt werden; doch zeigte die Substanz bei den entsprechenden Versuchen genau dieselben Eigenschaften, welche bereits angegeben wurden. Eigenthümlich ist das Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure (1,2 spec. Gew.); damit übergossen verwandelte sie sich in eine voluminöse gallertartige, consistentem Stärkekleister ähnliche, in Wasser sehr wenig lösliche Masse; beim Erhitzen entsteht unter sehr schwacher Gasentwicklung, ohne Bildung von rothen Dämpfen, eine gelbliche Lösung, die im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft, einen an den Rändern tief violet gefärbten amorphen Rückstand lässt. In rauchender Salpetersäure löst sie sich unter sehr reichlicher Entwicklung farb- und geruchlosen Gases; in der rückständigen Lösung konnte Vf. bei einem allerdings nur mit 1 Grm. ausgeführten Versuche keine Aepfelsäure auffinden. Diese letzteren Thatsachen lassen es mindestens sehr zweifelhaft erscheinen, dass der gefundene Körper eine dem Asparagin ähnliche Substanz sei. (Journ. pr. Chem. [N. F.] 7. 374.)

H. Ritthausen und **R. Pott**, Untersuchungen über *Verbindungen der Eiweisskörper mit Kupferoxyd*; Fortsetzung der Untersuchung von Ritthausen (C.-Bl. 1872. 297). Nach den früheren Mittheilungen blieb es noch zweifelhaft; ob Conglutin ganz unzersetzt sich mit Kupferoxyd verbindet und ob auch andere Eiweisskörper, wie Gliadin, Glutenfibrin, Milchcasein etc. sich mit CuO verbinden lassen zu Substanzen, welche sie unverändert enthalten u. ohne besondere Schwierigkeiten darzustellen sind. Ritthausen hat nun in Gemeinschaft mit Pott hierüber weitere Versuche mit Conglutin, Glutencaseïn aus Ricinussamen, Milchcaseïn u. den in Weingeist u. Wasser löslichen Eiweisskörpern ausgeführt u. Folgendes festgestellt: 1. Die in Wasser, in saurem od. alkalischem Wasser gelösten Eiweisskörper (Albumin, da mit diesem noch keine Versuche angestellt sind, vorläufig ausgeschlossen) werden durch Cu-Salze bei möglichst vollständiger Neutralisation der Flüssigkeit nach der Fällung unverändert u. zumeist auch vollständig ausgefällt. 2 Es entstehen hierbei Verbindungen dieser Körper mit CuO, ohne dass eine Substitution des letzteren für Wasser od. Ammoniak etc. stattfindet. 3. Die Verbindungen lösen sich bei niederer Temperatur in Kaliwasser oder verdünnter Kalilauge ohne Zersetzung mit blauvioletter Farbe auf und werden dann von Säuren, bis zur Neutralität hinzugefügt, unverändert wieder gefällt. 4. Die Menge des CuO, welche ein Eiweisskörper bis zur Bildung noch vollständig löslicher Verbindungen aufzunehmen vermag, ist eine bestimmt begränzte, über die hinaus beim Auflösen Kupferoxydhydrat als Rückstand verbleibt. 5. Es ist aber d. Menge des CuO zur Bildung solcher Substanzen bei den verschiedenen Eiweisskörpern wesentlich verschieden, und darf wohl angenommen werden, dass dies mit der verschiedenen Zusammensetzung dieser Körper in näherem Zusammenhange steht. 6. Da die Verbindungen sich ohne Schwierigkeit sammeln und in trockne, zur Analyse und zur Wägung bequeme Form überführen lassen, so können derartige Fällungen selbst aus unreinen, Eiweisskörper haltenden Flüssigkeiten zur quantitativen Bestimmung von solchen Körpern benutzt werden; aus dem N-Gehalte der Fällungen berechnet sich in bekannter Weise die Menge der Proteïnsubstanz. Unter Umständen würde das Verhalten des CuO zu gelösten Eiweisssubstanzen auch einfach dazu dienen können, diese aus Flüssigkeiten möglichst vollständig abzuscheiden. (Journ. pr. Chem. [N. F.] 7. 361.)

7. Analytische Chemie.

Ferd. Tiemann, Zur Beurtheilung der *Methoden zur Wasseranalyse*. (Ber. Chem. Ges. 6. 1034.)

L. Vogt, *Bestimmung des Sauerstoffes in den aus den Bleikammern entweichenden Gasen*. Vf. beschreibt einen Apparat, mittels dessen er ein abgemessenes Quantum der

Bleikammergase, nachdem dasselbe eine Lösung von zweifach chroms. Kali und darnach einen mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Apparat passirt hat, sammelt, dann mit einer Lösung von Eisenoxydulammon u. schliesslich mit einer hinreichenden Menge Ammoniakflüssigkeit versetzt, um alles Eisenoxydul niederzuschlagen. Der vorhandene Sauerstoff wird nun in dem Gefässe von dem Eisenoxydul vollständig absorbirt und man bestimmt das Quantum desselben entweder, indem man aus einem graduirten Gefässe Wasser in den Apparat fliessen lässt und dadurch das Volumen des absoluten Sauerstoffes misst, oder indem man den aus Eisenoxydul und Eisenoxyd bestehenden Niederschlag in Schwefelsäure löst und mittels Chamäleon titrirt. (J. pr. Chem. [N. F.] 7. 358.)

A. Mitscherlich, Eine directe *Bestimmung der Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen durch eine Verbrennung.* Vf. benutzt zur Verbrennung Quecksilberoxyd, mit welchem er den organischen Körper mischt. Bei mässiger Erhitzung oxydiren sich leicht Kohlenstoff und Wasserstoff, welche man als Kohlensäure und Wasser wägt. Das dabei reducirte Quecksilber wird gewogen, daraus der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff berechnet und nach Abzug desselben von der in der Kohlensäure u. im Wasser enthaltenen Gesammtmenge Sauerstoff der in der Verbindung schon vorhandene bestimmt. Enthält die Verbindung Chlor, Jod od. Brom, so sublimirt gleichzeitig mit dem reducirten Quecksilber Chlor-, Brom-, Jodquecksilber, in welchem Gemenge man die Haloide nach bekannten Methoden bestimmt. War Schwefel oder Phosphor vorhanden, so entsteht Schwefel- resp. Phosphorsäure, welche nach der Verbrennung aus dem Quecksilberoxyd durch Kali ausgezogen werden. (Ber. Chem. Ges. 6. 1000.)

V. Wartha, Ueber den *Zuckergehalt vergohrener Weine* und über die optische Bestimmungsmethode desselben. (J. pr. Chem. [N. F.] 7. 350.)

Osc. Jacobsen, Untersuchung *menschlicher Galle.* (Ber. Chem. Ges. 6. 1026.)

Das Oberrheinthal in der Tertiär- und Diluvialzeit.

Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Versammlung zu Wiesbaden

von

Sandberger.

Von den deutschen Stromthälern haben wenige eine so interessante Entwickelungs-Geschichte aufzuweisen, als das Rheinthal und namentlich der obere Theil desselben. Es verläuft von Basel bis Rastadt in einer Spalte, welche unmittelbar vor der Ablagerung des oberen Buntsandsteines aufgebrochen ist und den uralten südwestdeutschen Grundgebirgsstock in zwei selbstständige Gebirge, Schwarzwald und Vogesen getheilt hat. Von da ab ist das Rheinthal während der Zeit der Trias und des Juras stets ein schmaler Meerbusen geblieben, südwärts mit dem schweizerisch-französischen, ostwärts durch eine Meerenge zwischen Langenbrücken und den Löwensteiner Bergen mit dem schwäbischen Jurameere in Verbindung. Langsam hob sich dann der Meeresboden und bildete während der Kreide-Epoche und im Anfange der tertiären einen Continent, von dessen Bewohnern wir keine Kunde mehr haben. Erst um die Zeit, als sich am Süd- und Ostrande des grossen Pariser Beckens nach dem Niederschlage des muschelreichen Grobkalkes stellenweise wieder Festland entwickelte, welches sich bald mit Süsswasserseen bedeckte, erfolgten auch Absätze aus ähnlichen Seen im Oberrheinthale. Von der oberen Saône über den Jura und das Elsass bis nahe an Heidelberg stossen wir vielorts auf kleine Lager heller Kalksteine, überall angefüllt mit den gleichen Land- und Sumpfschnecken, deren nächste Verwandte im tropischen Asien und zum kleineren Theile im tropischen Amerika leben. Zwischen ihnen, aber noch sehr vereinzelt, machen sich zum ersten Male Gattungen bemerkbar, welche gegenwärtig auf die Mittelmeerländer beschränkt sind. Grosse Omnivoren der Gattung Lophiodon, die schon Cuvier von Buxweiler im Elsass beschrieb, bewohnten die Dickichte am Ufer der Seen, Krokodile und knochenschuppige Fische diese selbst. Von der gewiss nicht armen Flora ist uns nichts erhalten geblieben als wenige Früchte, wir dürfen aber nicht zweifeln, dass sie einen ebenso überwiegend tropischen Charakter gehabt hat, wie die Conchylien. Noch lange blieb das Oberrheinthal in diesem Zustande, wenn sich auch die Bevölkerung der Süsswasserseen und ihrer Umgebung allmälig veränderte, wie sich aus der Vergleichung der Conchylien und Wirbelthiere der älteren Kalke von Buxweiler mit jenen der jüngeren von Brunnstadt im Elsass und Kleinkems in Oberbaden leicht ersehen lässt. Lophiodon wird durch das dem Schweine schon näher stehende Anthracotherium (Kohlenthier) ersetzt u. neben ihm finden wir das wichtigste Säugethier der durch Cuvier so berühmt gewordenen Pariser Gypse, die Dickhäuter-Gattung Palaeotherium. Es ist dies ein besonders interessanter Collectiv-Typus, welcher zwischen den heut zu Tage scheinbar so weit von einander abweichenden Formen des Tapirs und des Pferdes in der Mitte steht und im südwestlichen Deutschland, namentlich auf der schwäbischen Alp stellenweise in ausserordentlicher Menge gelebt haben muss. In das Mittel- und Unter-Rhein-

Thal ist Palaeotherium ebenso wenig vorgedrungen als Lophiodon. Ueppige Waldvegetation umgab die Moräste, den Lieblingsaufenthalt der Anthracotherien, und besonders eine Fächerpalme, Sabal major, nächste Verwandte der im südlichen Nordamerika lebenden Sumpf-Palme, hat bei Lobsann unweit Weissenburg ganze Bänke von sogen. Nadelkohle und zahlreiche Abdrücke ihrer zierlichen Wedel hinterlassen.

Unterdessen sinkt das Rheingebiet von Delsberg bis Bingen und Kreuznach allmälig immer tiefer und von Südwesten her bricht das Meer in die so entstandene Niederung und breitet sich längs Schwarzwald, Odenwald, Vogesen und Haardt bis zum Rande des Hundsrücks, Taunus u. Spessarts unter völliger Umgestaltung des bisherigen Reliefs aus. Noch sind überall die Ufer dieses Binnenmeeres, des „Mainzer Beckens" deutlich erkennbar. Bänke von massigen Austern, bedeckt mit mancherlei schmarotzenden Muscheln, Korallen und Meereicheln, angetriebene Knochen der Seekuh, unzählige Haifisch-Zähne, in der Pfalz für Vogelzungen gehalten, bezeichnen sie bei Delsberg und Lörrach, wie bei Landau, Kreuznach und Geisenheim, Wellenfurchen, oft stundenweit fortsetzend, an anderen Stellen, z. B. bei Lahr und Heppenheim. Ein so reiches organisches Leben sich aber auch in diesem Meere entwickelt hat (die Zahl der bis jetzt bekannten Arten aus den verschiedenen Abtheilungen des Thierreiches beläuft sich auf etwa 350), so ist es doch nicht mehr mit dem zu vergleichen, welches wir in tropischen Meeren beobachten. Die Zahl der Formen, welche sich an solche der heutigen europäischen Meere anschliessen, ist stark in Zunahme begriffen, grosse dickschalige Schnecken kommen nur spärlich vor, riffbauende Steinkorallen fehlen ganz.

Die Bedeckung eines Theiles des Gebietes durch das Meer war nur von kurzer Dauer. Ebenso allmälig, als sich das Terrain gesenkt hatte, hob es sich wieder und durchlief alle Stadien eines stark gesalzenen Brackwassersees bis zu dem eines Süsswassersees. Die in den auf die reinen Meeressande folgenden Schichten übereinander gelagerten thierischen Reste geben darüber klare Aufschlüsse. Zunächst verschwinden die Anfangs noch, wenn auch in reducirter Form vorhandenen Austern, ihnen folgen Venus-Muscheln und Cerithien und nur die zähe Miesmuschel, welche auch in den fast ganz ausgesüssten Theilen der Ostsee noch neben ächten Süsswasserschnecken aushält, findet sich auch noch in den oberen Schichten des Mainzer Beckens und namentlich in jenem aus Myriaden von kleinen Sumpfschnecken (Hydrobien) bestehenden Kalke, welchen wir auf der Fahrt von Mainz nach Wiesbaden überall im Salzbachthale aufgeschlossen finden. Es ist derselbe Kalk, in welchem auf der gegenüberliegenden Rheinseite die Wirbelthier-Fauna von Weissenau begraben liegt, deren Reichthum an Arten und Individuen nur durch wenige südeuropäische Fundorte (Pikermi bei Athen, Mont Lebéron in Südfrankreich) übertroffen wird. Geweihlose Wiederkäuer, Zibethkatzen, Beutelthiere von kleiner Statur, wie sie in früheren Perioden vorherrschten, sind noch reichlich vorhanden, aber statt der Palaeotherien finden wir Tapire und bereits als Seltenheit jene schlanken Hippotherien, deren dem Milchgebisse des Pferdes so ähnliches Zahnsystem ihnen den Charakter eines „embryonalen" Typus aufdrückt, statt der Anthracotherien nur noch Hyotherien, Mittelformen zwischen dem brasilianischen Bisamschweine und dem asiatischen Hirscheber; Rhinoceros, wenn auch noch ohne Hörner (Aceratherien) sind bereits gewöhnlich. Die kleinere Thierbevölkerung, aus Mardern, Maulwürfen, Pfeifhasen bestehend, zeigt eine nicht unbedeutende Annäherung an noch lebende Formen gemässigter Zonen. Das stetige Fortschreiten in dieser Richtung tritt noch stärker hervor, wenn man die Binnen-Conchylien der etwas älteren Kalke von Hochheim mit jenen von Wiesbaden vergleicht. Es finden sich

	Arten von trop. asiat. Typus	trop. u. subtrop. amerik.	canarischem	südeurop.
zu Hochheim	11	16	9	21
zu Wiesbaden	8	3	2	17

Von da ab können wir die weitere Umgestaltung des Rheinthales nicht mehr so gut verfolgen als bisher, denn der grobe Kies von Eppelsheim u. a. O. der Gegend von Worms und Mainz zeigt eine so weit von der des Hydrobienkalkes abweichende und augenscheinlich weit jüngere Wirbelthier-Fauna, dass eine grosse Lücke zwischen beiden nicht verkannt werden kann. Diese Lücke besteht aber eben nur im Mainzer Becken, in dem der Loire erscheint sie durch drei aufeinander folgende Faunen so ausgefüllt, dass der allmälige Ersatz älterer Geschlechter durch nahe verwandte jüngere mit grösster Sicherheit zu beweisen ist. Bei Eppelsheim finden wir statt der geweihlosen Wiederkäuer Dorcatherien u. Hirsche, wenn auch nur solche mit dem einfach gabeligen Geweihe der südasiatischen Muntjaks (Prox), neben hornlosen treten gehörnte Rhinoceros auf, doch sind diese noch lange nicht die grössten Formen dieser wunderbaren Fauna, welche sich vielmehr erst in den riesigen Rüsselträgern aus den Gattungen Dinotherium und Mastodon darstellen. Schwärme von Hippotherien beleben die Prairien, Hirsche die Wälder, oft bedroht von einem grossen Fleischfresser, Machaerodus, dessen Gebiss den Raubthier-Typus in noch fürchterlicherer Weise ausgebildet zeigt, als das des Tigers. Die kleineren Raubthiere vom Typus der Zibethkatzen haben sich wahrscheinlich mit den Abfällen seiner Mahlzeiten und mit kleineren Pflanzenfressern begnügen müssen, die ihm zu geringe Beute waren.

Die Beschaffenheit des Oberrheinthales während dieser Zeit war noch immer sehr von der jetzigen verschieden, denn der jetzt noch inselartig aus der Thalebene herausragende Kaiserstuhl und die ihm zunächst gelegenen jurasischen Berge bildeten damals noch eine Wasserscheide. Südlich von derselben führten Bäche Vogesen-Gerölle bis nach Delsberg im Berner Jura, in denen

Dinotherien-Reste begraben liegen, während jetzt von dort die Birs dem Rheine zueilt, nördlich ein Fluss, welcher die Richtung des jetzigen Rheines einhielt, Schwarzwald- und Vogesen-Gesteine und solche des Langenbrückener Jura nach Eppelsheim.

Von nun an wird die Verfolgung des weiteren Entwickelungsganges des Thales wieder schwierig, indem es scheint, als ob die meisten der bis zum Beginne der Diluvial-Periode anderwärts zu beobachtenden Absätze seit Ausbildung des Thales zum jetzigen Stromthale theils weggeführt, theils so hoch mit neueren Geröllen überschüttet worden sind, dass sich nur an sehr wenigen Stellen Spuren derselben erhalten haben. Nicht vertreten ist nämlich im Rheinthale die Fauna von Perrier in Frankreich und Norwich in England, welche neben dem letzten Mastodon die ältesten echten Elephanten enthält und ebenso wenig die etwas jüngeren des Forest-beds, jenes unter das Meer versenkten Urwaldes, der sich 40 Meilen weit an der Küste von Norfolk hinzieht und der gleichzeitigen Sande von St. Prest und St. Martial in Frankreich, in welchen noch Machairodus neben den ersten typischen Bären und Hunden, Riesenhirsch und Edelhirsch neben virginischen Hirschformen mit einwärts gekrümmten Geweihzacken (Cervus verticornis Boyd Dawkins) vorkommt.

Wohl kennen wir Braunkohlen-Ablagerungen bei Dorheim u. a. O. der Wetterau u. neuerdings bei Dürkheim im Rheinthale, welche, nach ihrer Flora zu schliessen, dieser Zeit angehören, aber Wirbelthiere und Conchylien haben sie noch nicht geliefert, im Rheinthale ist also die Lücke zwischen der Fauna von Eppelsheim u. der der mittleren Diluvialzeit noch nicht ausgefüllt.

Wann und wie die Dämme im Oberrheinthale bei Schaffhausen und Freiburg zerstört worden sind und der Fluss freie Bahn nach Norden erhielt, das ist zur Zeit noch nicht zu sagen, wohl aber, dass die Herstellung des jetzigen Flussbettes eine ausserordentlich lange Zeit erfordert hat und bereits am Anfange der Eisperiode im Gange war. Fast auf der ganzen Linie von Basel bis Bonn trifft man in bedeutender Höhe über dem jetzigen auf ein altes Flussbett, bis 150 Mtr. über dem jetzigen gelegen, welches sich je nach Beschaffenheit des Terrains auf beiden Seiten 1—2 Stunden landeinwärts bis an die damaligen, noch gut als solche kenntlichen Uferberge erstreckte. Seine untere Schicht ist Geröll und Sand, darüber folgt Löss (Berglöss). Im jetzigen Flussthale, aber in viel geringerer Höhe über dem gegenwärtigen Wasserspiegel, liegt abermals Kies, oft über 30 Mtr. mächtig und Löss (Thallöss), ersterem sind stellenweise kleine Braunkohlenlager eingeschaltet, z. B. bei Steinbach, unweit Baden-Baden, durchaus analog den Lagern von Utznach und Dürnten in der Schweiz, Imberg bei Sonthofen in Bayern etc. Bis nach Heidelberg herab enthält der Kies noch alpine Gerölle, Moränenschutt des riesigen Rheingletschers, wie Vf. früher nachgewiesen hat. Dass der Fluss eine sehr lange Zeit bedurft haben muss, um seine Rinne bis auf die tiefe Kieslage, die etwa noch 40 Mtr. über seinem Spiegel liegt, also um 110 Mtr. auszunagen, bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, aber er hatte auch in gewissen Jahreszeiten über eine weit grössere Wassermasse zu verfügen als jetzt, worauf Vf. später zurückkommen wird.

Mit der Annahme einer so langen Zeit steht aber nicht nur die geleistete mechanische Arbeit des Flusses, sondern auch der total verschiedene Charakter der Fauna am Anfange und am Ende derselben in vollster Uebereinstimmung.

Die grossen Wirbelthiere finden sich im Rheinthale wie in sonstigen Stromthälern in grösserer Menge nur in Buchten, wie z. B. bei Istein oder an der Mündung von Seitenthälern in das Hauptthal. In letzterer Beziehung ist vor Allem das in unmittelbarer Nähe von Wiesbaden von Hochheim bis Walluf sich erstreckende alte Maindelta als berühmteste und reichste Fundstätte diluvialer Wirbelthiere am ganzen Rheine zu nennen und in den Sandgruben bei Mosbach vor Biebrich prachtvoll aufgeschlossen. Die Gerölle bilden eine wahre Musterkarte der Gesteine der Maingegend. Neben den Sericitschiefern und Quarziten des Taunus und den Tertiärgesteinen und Basalten der Frankfurter Gegend, Muschelkalken des Kinzigthales und dem Buntsandsteine des gleichen Gebietes finden sich Hornblendegesteine und Gneisse von Aschaffenburg, ja selbst die fast unzerstörbaren Kieselschiefer des obersten Mainlaufes im Fichtelgebirge fehlen nicht. Das grobe Geröll enthielt die grossen Wirbelthiere, die Streifen von kleinerem Gerölle zwischen dem Sande die kleineren u. die grösseren Flussmuscheln, der Sand eine reiche Auswahl von Land- und Süsswasser-Conchylien. Schon A. Braun und v. Meyern haben diese Fauna zum Gegenstande lehrreicher Vorträge auf der Mainzer Versammlung gemacht und seitdem hat sich das Interesse für diese reichste der deutschen Diluvialbildungen fortwährend gesteigert. Heute kann der Vf. 73 Arten Conchylien und 23 Wirbelthiere als zu Mosbach bekannt bezeichnen, muss sich aber in Bezug auf sie kurz fassen.

Der grösste Theil der Mollusken bewohnt noch jetzt das Mainthal, allerdings einige erst das obere von Bamberg an aufwärts, andere z. B. Valvata naticina, macrostoma und Hyalinia viridula finden sich nur noch in Nordost- und Nord-Europa, Pupa columella lebt bei Petersburg, in Lappland und auf der Gemmi, Patula solaria in den Ostalpen und im schlesischen Gebirge, viele andere erreichen bei Frankfurt ihre Südgrenze, im Ganzen lässt sich also ein weit kälteres Klima, als es jetzt im Mainthale herrscht, für die Zeit der Ablagerung des Mosbacher Sandes leicht erkennen. Wie so häufig in früheren Perioden treten die Unterschiede von sonst und jetzt noch viel stärker hervor, wenn man die Wirbelthiere, als wenn man nur die Conchylien ins Auge fasst. Da finden wir neben Pferd, Reh, Edelhirsch, Wildschwein, Dachs und Wasserratte, die heute noch in der Gegend leben, und dem Biber, von dem noch im Anfange des Jahrhunderts eins, vermuthlich das letzte Stück bei Mainz erlegt wurde, Elen und Wisent (Auerochs), dann den Ur, die erst seit dem Mittelalter in die morastigen Wälder Nordeuropa's zurückgedrängt worden sind, Rennthiere, nur

noch in den Polargegenden, Murmelthiere in den Hochalpen einheimisch als sprechende Zeugen der Eiszeit. Der riesige Höhlenbär und der Riesenhirsch, vielleicht der „grimme Schelch“ der Nibelungen, waren noch Jagdthiere der ältesten Steinzeit, Elephant, Rhinoceros und Flusspferd aber sind dem heutigen Europa völlig fremd. Elephant ist durch 2 Arten vertreten, den kleineren, dem afrikanischen verwandten Elephanten, antiquus Falc., und den grössten, dem asiatischen ähnlichen, das Mammuth. Seitdem das Mammuth und das im Lösse vorkommende Rhinoceros im ewigen Eise Sibiriens mit einem Haarkleide bedeckt gefunden worden sind, welches vor dem nordischen Winter hinlänglich schützte, wissen wir, dass aus ihnen nicht auf eine Beimischung südlicher Formen zu den arktischen geschlossen werden kann und nur das Nilpferd könnte in dieser Richtung herangezogen werden, um so mehr, als Mosbach seine nördliche Grenze bildet. Aber auf ein einzelnes Thier, dessen Haut möglicher Weise auch behaart war, möchten sich wohl keine haltbaren Gegengründe bauen lassen. Die Association von Höhlenbär, Mammuth, Renthier und Wisent zu Mosbach widerlegt die von Lartet und Dupont nach den in französischen und belgischen Höhlen aufgestellten Perioden der ältesten prähistorischen Zeit in Höhlenbär-, Mammuth-, Rennthier-Epoche etc. vollständig, die auch für die Höhlen des nahen Lahnthales nicht durchführbar gewesen wäre u. für England von Boyd-Dawkins mit Recht verworfen wird. Keine Spur des Menschen, nicht der einfachste gesplitterte Stein fand sich bis jetzt in Mosbach im Sande, und doch beweisen die Lagerungs-Verhältnisse auf das Bestimmteste, dass der Sand genau dasselbe Alter hat, wie die an Feuersteinsplittern reichen Schichten des Sommethales, Themsethales etc., denn über dem einen wie dem anderen liegt der Thallöss, der Mergelschlamm der Diluvialzeit, mit welchem Vf. seine Betrachtungen schliesst.

An Fruchtbarkeit dem Nilschlamme vergleichbar und alleinige Ursache der reichen Ernten des Mainthales, Rheinthales, Donauthales u. A. hat diese Gebirgsart schon von nationalökonomischer Seite her Anspruch auf besondere Beachtung. Aber auch von geologischer ist sie in hohem Grade wichtig, als das Product enormer periodisch auf einander folgender Hochwasser der Diluvialzeit. Eine auf durchweg leicht zu controlirende Thatsachen basirte Berechnung ergiebt, dass in dieser Zeit der Rhein bei Strassburg 48mal soviel Wasser vorbeigeführt hat, als es jetzt bei Hochwasser geschieht und daher erklärt sich leicht die enorme Dicke des Schlammes. Dass es sich nur um Hochwasser-Ablagerungen handeln kann, beweisen die Conchylien des Lesses auf das Klarste. Es sind fast nur Landschnecken und zwar solche, welche in der unmittelbaren Nähe des Stromes und seiner Zuflüsse lebten. Hochalpine Formen und hochnordische Formen finden sich in ihm ebensowohl wie im Mosbacher Sande, aber alpine nur in den von den Alpen ausgehenden oder aus ihnen mächtige Zuflüsse beziehenden Stromthälern, nordische allgemein verbreitet. Aber auch die Formen, welche mit noch im Mainthale lebenden übereinstimmen, sind im Löss so massenhaft vertreten, wie niemals in jetzigen Hochwasserabsätzen, z. B. die kleine Bernsteinschnecke, Succinea oblonga, Seltenheit im Main- und Rheinthale, ganz gemeines Conchyl bei Petersburg und Stockholm. Die Wirbelthiere (15 Arten) sind grossentheils dieselben, wie im Mosbacher Sande, aber von Elephanten kommt nur noch das Mammuth vor, das Rhinoceros mit halbknöcherner Nasenscheidewand ist durch das sibirische behaarte mit ganz knöcherner verdrängt, das Nilpferd gänzlich erloschen, Rennthiere und Wapiti viel häufiger, als bei Mosbach, von Raubthieren findet sich hier der Höhlenlöwe und die Höhlenhyäne ein, neben welchen in den Höhlen des Lahnthales auch Höhlenwolf und Fuchs vorkommen. Es ist höchst auffallend, dass unsere besten Osteologen neuerdings die Höhlenhyäne mit der afrikanischen H. crocuta vereinigen wollen, es würde das eine sonst in der Geschichte der Diluvialthiere ohne Beispiel dastehende Anomalie, eine Auswanderung eines Thieres der Eiszeit in ein tropisches Klima bedeuten und ist daher gewiss mit Vorsicht aufzunehmen.

Mit dem Löss schliesst die Diluvialperiode, kein jüngerer Absatz hat mehr gänzlich ausgestorbene Arten aufzuweisen und wenn irgendwo ein Abschnitt gemacht werden darf zwischen Diluvial- und Alluvial-Zeit, so muss er hier gemacht werden.

Wir wissen, dass der Mensch damals schon lebte, dass er schon lange, dürftig genährt und roh bekleidet kämpfte mit den riesigen Thieren der Urzeit, über die er der Reihe nach Sieger blieb durch die geistige Ueberlegenheit, welche ihn immer von den ähnlichsten und hochbegabtesten Thieren unterscheiden wird. Hoffen wir, dass auch ferner diese Intelligenz, gepaart mit ächter Humanität, dem innersten unvergänglichen Kerne des Christenthums, den Sieg erringen werde über die rohen Leidenschaften der einzelnen wie der Nationen! Dann werden die grossen Opfer, welche die Entwickelung der Menschheit gefordert hat, nicht vergebens gebracht sein und in der That der Mensch das werden, wofür er sich als Beherrscher der Natur so gerne hält, die Krone der Schöpfung.

Kleine Mittheilungen.

Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilinroths, von Ferd. Springmühl. Obgleich bei der Darstellung des Anilinroths die Anwendung der Arsensäure zur Oxydation des Anilins in erster Reihe ihren Platz behauptet und die meisten Fabriken nach dieser Methode fabriciren, so kommen dennoch Producte im Handel vor, die nach anderen Methoden dargestellt sind und somit auch andere natürliche Verunreinigungen enthalten. Viele der vorgeschlagenen Methoden sind jedoch niemals in der Praxis zur Anwendung gekommen und der Kreis der möglichen natürlichen Verunreinigungen kann daher ziemlich eng gezogen werden, da nur etwa 3 bis 4 wesentlich verschiedene Methoden in Gebrauch sind.

Wenn man alle Darstellungsweisen näher in Augenschein nehmen wollte, so würde man eine solche Menge von natürlichen Verunreinigungen in dem Anilinroth vorfinden, dass für jeden Farbstoff eine besondere Methode der Untersuchung festgestellt werden müsste; es ist bei jedem Verfahren möglich und wahrscheinlich, dass von dem Körper, der zur Oxydation benutzt wurde, geringe Mengen im fertigen Producte sich nachweisen lassen. Meistens sind die Verunreinigungen für den Färber äusserst unwesentlich, für andere Consumenten jedoch, besonders in toxikologischer Hinsicht für Farbrikanten von Esswaren etc. von grösserer Bedeutung. Obgleich nun dem Vf. allerdings nur nach einigen Methoden fabrikmässig dargestellte Sorten von Anilinroth zur Verfügung stehen, so will er dennoch gerade mit Rücksicht auf die toxikologischen Verhältnisse dieses Farbstoffes die einzelnen, auch die weniger angewendeten, berücksichtigen. Das ursprüngliche Hofmann'sche Verfahren hat wegen seiner geringen Ausbeute, etwa 2 p. c., keinen Eingang in die Praxis gefunden, zumal die Herstellungskosten grösser sind, als dies bei allen anderen Methoden der Fall ist. Man erhält jedoch nicht leicht ein sehr reines Product; eine grosse Menge fremder Stoffe, worunter Carbotriphenylamin und vierfach Chlorkohlenstoff, ist schwer ganz zu entfernen. Da jedoch ein Roth, mit vierfach Chlorkohlenstoff dargestellt, weder zum Färben noch als chemisches Präparat im Handel vorkommt, so wird man nicht in die Lage kommen, auf die genannten Verunreinigungen fahnden zu müssen. Das mit Arsensäure dargestellte Fuchsin, bei Weitem den grössten Theil alles im Handel vorkommenden Fuchsins ausmachend, ist vor allen der chemischen Untersuchung werth und es dürfte interessant sein, die Producte verschiedener Fabriken besonders in Bezug auf ihren Arsengehalt zu vergleichen. Das Arsenfuchsin kommt krystallisirt auf den Farbenmarkt und nur ganz schlechte Sorten werden unter verschiedenen Namen in Kuchenform gekauft. Da das Anilinroth krystallisirt gekauft wird und Krystalle darstellt, welche äusserst leicht erkannt werden, so ist eine absichtliche Verfälschung etwas erschwert, wie das bei allen Farbstoffen der Fall ist, welche nicht in Pulver oder in mikroskopisch kleinen Krystallen im Handel vorkommen. Ein geringer Gehalt an fremden Substanzen ist jedoch nichts desto weniger leicht möglich, indem diese sowohl von den Krystallen eingeschlossen sein, als auch pulverförmig denselben anhaften können, wenn sie nur dasselbe Aussehen der Krystalle haben, d. h. von Fuchsin durchdrungen und so mit dieser Substanz gefärbt erscheinen. Die Arsensäure sowohl, als die arsenige Säure sind nun in verhältnissmässig geringer Menge schon als schädliche und wenn auch der Färberei nicht nachtheilige, so doch von toxikologischer Seite wohl zu beachtende Stoffe anzusehen. So lange das Arsenfuchsin zum Färben von Geweben benutzt wird, ist bei krystallisirten Proben ein zu hoher Arsengehalt nicht zu befürchten, zumal durch die Operationen im Farbbade, durch nachheriges Waschen nur äusserst geringe Mengen (meist kaum nachweisbar) auf der Faser haften bleiben. Der Färber untersucht daher mit Recht seine Fuchsinproben nur auf die Ausgiebigkeit, nicht auf etwaigen Giftgehalt. Da jedoch das Fuchsin, besonders in neuerer Zeit, gar häufig zum Färben von Getränken, von Zucker und Spielwaaren benutzt wird, so liegt es dem Chemiker oft ob, eine Fuchsinprobe gerade auf ihren Arsengehalt zu prüfen. (Forts. folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. – Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 43. **Chemisches Central-Blatt.** 22. October 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 1⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

P. Truchot, Ueber den *Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft* und dessen Schwankungen mit der Höhe. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde so ausgeführt, dass man durch titrirtes Barytwasser einen Luftstrom leitete, das Carbonat absetzen liess und darauf von der klaren Flüssigkeit einen bestimmten Bruchtheil abermals titrirte. Die Beobachtungen wurden jeden Tag während der Monate Juli und August zu Clermont-Ferrand ausgeführt und zwar sowohl auf der Terrasse eines hohen Hauses als auch im freien Felde einige Kilometer von der Stadt. Folgendes sind die Resultate:

				Kohlens. in 1 Lit.	Kohlens. in 1000 Vol.
Auf der Terrasse		während des Tages		0,701 Mgrm.	3,53 Vol.
		während der Nacht		0,801 „	4,03 „
Im freien Felde	Weit von der Vegetation	während des Tages		0,624 „	3,14 „
		während der Nacht		0,753 „	3,78 „
	Unter dem Einflusse d. Vegetation	während des Tages	bei Sonnenschein	0,703 „	3,54 „
			b. bedeckt. Himmel	0,825 „	4,15 „
		während der Nacht		1,290 „	6,49 „

Diese Zahlen zeigen 1. dass der Kohlensäuregehalt der Luft während der Nacht etwas grösser ist als am Tage (was auch mit den Angaben anderer Beobachter, namentlich Th. de Saussure's übereinstimmt, welch letzterer während des Tages 4 und während der Nacht 4,3 Vol. fand; Boussingault erhielt während des Tages 3,9 und während der Nacht 4,2 Vol.); 2. dass der Kohlensäuregehalt in der Stadt nicht viel höher ist als auf dem freien Felde, entfernt von der Vegetation; 3. dass in der Nähe von Pflanzen mit grünen Blättern in voller Vegetation der Kohlensäuregehalt bedeutenden Schwankungen unterliegt, je nachdem die Pflanzen von der Sonne beschienen sind oder nicht; 4. aus diesen Zahlen würde sich der mittlere Kohlensäuregehalt der Luft auf 0,814 Mgrm. per Liter oder auf 4,09 Vol. in 10000 Vol. Luft berechnen. Diese Zahlen kommen den von Saussure (4,15 Vol.), Thenard (4,0), Verver (4,2) und Boussingault (4,0) erhaltenen sehr nahe, sind aber weit höher als die von deutschen Forschern gefundenen, indem Schulze 2,9 Vol. und Henneberg 3,2 Vol. angeben. Die obigen Resultate gelten für Luft, die nahe am Erdboden genommen ist. Die folgenden Versuche wurden fast gleichzeitig zu Clermont-Ferrand, 395 Mtr., auf dem Gipfel des Puy-de-Dôme, 1446 Mtr., und auf dem Gipfel des Pic de Sancy, 1884 Mtr. über dem Meeresspiegel, ausgeführt.

Datum.	Beobachtungsort.	Höhe.	Temperat.	Barometer.	Kohlens. in 1 Ltr. bei 0° u. 760 Mgrm.	Kohlens. in 10000 Vol bei 0° und 760 Mgrm.
26.-28.-30. Aug. 1873	Clermont-Ferrand	395 Mtr.	25°	725 Mmtr.	0,623 Mgrm.	3,13 Vol.
27. Aug.	Gipfel des Puy-de-Dôme	1446	21	638	0,405	2,03
29. Aug.	Gipfel des Pic de Sancy	1884	6	578	0,342	1,72

Die Abnahme der Kohlensäure mit der Höhe ist sonach rasch, was der bekannten Eigenschaften der Kohlensäure wegen nicht auffällig erscheint. (C. r. **77**. 675.)

W. Spring, Beiträge zur Kenntniss der *Polythionsäuren*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1108.)

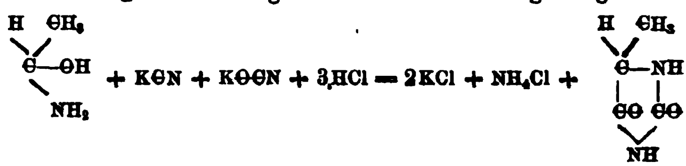
4. Organische Chemie.

G. Kraemer, *Erwiederung* gegen Barbaglia (vergl. C.-Bl. 1873. 578). (Ber. Chem. Ges. **6**. 1120).

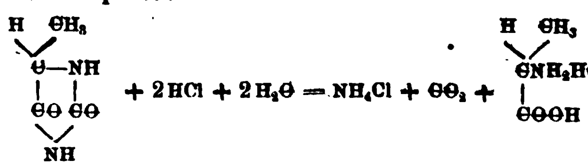
J. H. van't Hoff, Ueber eine *neue Synthese der Propionsäure*. Da die Oxalsäure beim Erhitzen ihrer Salze mit Kalihydrat leicht Ameisensäure erzeugt, so lag der Gedanke nahe, dass beim Ersetzen des Kalihydrates durch Aethylat Propionsäure gebildet werden würde. Dies hat sich in der That bestätigt. Es gingen beim Erhitzen von trocknem oxals. Kali mit trocknem Natriumäthylat ölförmige, nicht genauer untersuchte Producte über und im Rückstande fand man ausser Ameisensäure auch Propionsäure. Vermuthlich werden andere Säuren aus der Reihe Essigsäure sich in derselben Weise darstellen lassen. (Ber. Ch. Ges. **6**. 1107.)

Osc. Ficinus, Ueber *Darstellung von Valeriansäure*. Diese kann in verdünntem Zustande erhalten werden, wenn man analog wie bei der Essigbereitung verfährt. Man construirt einen Essigbildner, den man statt der Buchenholzspäne mit geschnittener Baldrianwurzel füllt und dann das verdünnte Fuselöl zu wiederholten Malen hindurchfliessen lässt. Haupterforderniss ist eine Temperatur zwischen 30 und 40° C. Dieses Verfahren hat indess nur wissenschaftliches Interesse; da der Chromalaun ein sehr gesuchter Handelsartikel ist, deckt er schon einen grossen Theil der Auslagen bei Darstellung der Valeriansäure mittels chroms. Kali und Schwefelsäure. Andererseits nimmt das von dem Vf. angegebene Verfahren zu lange Zeit in Anspruch; die vollständige Oxydation des Fuselöles ist nicht zu erreichen, es bilden sich sehr viel Amylaldehyd und valerians. Amyloxyd, und ausserdem sind bedeutende Verluste durch Verdunstung bei der Länge der Operation nicht zu vermeiden. (Arch. Pharm. [3] **3**. 219.)

F. Urech, Ueber *Cyanderivate des Acetaldehyds und Aldehydammoniaks*. Die von Vf. früher (C.-Bl. 1871. 468; 1872. 642) bewirkte Reaction zwischen Aceton, Cyanwasserstoff und Cyansäure hat derselbe jetzt auch auf den Acetaldehyd ausgedehnt, wobei (wie dort Acetonylharnstoff) *Lactylharnstoff* entsteht. An Stelle des Aldehydes selbst wurde die Ammoniakverbindung desselben angewendet. Die Entstehung erfolgt nach der Gleichung:



Der Lactylharnstoff wurde mit 1 Mol. Wasser krystallisirt erhalten, während Vf. früher durch Einwirkung von Cyansäure auf Alanin dieselbe Verbindung wasserfrei erhalten hatte. Auch stimmte der Schmelzpunkt zwischen beiden nicht (145°, früher 125°). Controlversuche sollen hierüber entscheiden. Uebereinstimmend wurde aber auch jetzt gefunden, dass der Lactylharnstoff sich mit Chlorwasserstoff in Kohlensäure, Chlorammonium und Alaninchlorwasserstoff spaltet nach:



Die Versuche, mittels Aldehydammoniak und nascirender Cyanwasserstoffsäure ein dem Diacetoncyanhydrin (C.-Bl. 1871. 526) entsprechendes Aldehydderivat zu erhalten, hatten nicht den erwarteten Erfolg, vielmehr entstand ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_9N_3$, wahrscheinlich nach

$$2C_2H_7NO + 2KCN + 3HCl = 2KCl + NH_4Cl + 2H_2O + C_6H_9N_3,$$

welcher mit salpeters. Silber wieder Aldehyd und mit Salzsäure Alanin giebt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1113.)

J. H. van't Hoff, Ueber die *Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe* durch Schmelzen von benzoësaurem, resp. essigsaurem Kali mit Phenolkali (wobei nach Pfankuch, C.-Bl. 1872. 755 Diphenyl, resp. Toluol entstehen soll), sowie durch Erhitzen von benzoës. Salz mit Natriumäthylat (wobei nach demselben Aethylbenzol entstehen soll) hat Vf. neue Versuche angestellt und die erste Angabe (Diphenyl) allerdings bestätigt gefunden, wogegen es ihm nicht gelingen wollte, nach Pfankuch's Angaben Toluol, resp. Aethylbenzol zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1108.)

Rud. Biedermann, Ueber *Nitronaphtol.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1117.)

E. Mulder, Ueber *Silberharnstoff.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1019.)

E. Mulder, Ueber die Einwirkung von *Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1015.)

E. Mulder, Ueber *von Harnsäure abgeleitete Körper:* dialursaurer Harnstoff, Uroxansäure und Alluransäure, Alloxansilber, Mykomelinsäure. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1010.)

W. H. Pike, Ueber einige *Homologe der Oxalurs.* Die Anhydride der zweibasischen Säuren wirken auf Harnstoff nach der Gleichung

$$\overset{II}{R}\left\{\begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle O + CO\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{matrix}\right. = \overset{II}{R}\left\langle\begin{matrix} COOH \\ \\ CONH-CONH_2 \end{matrix}\right.$$

ein, wobei Homologe der Oxaläure entstehen. Es ist auf diesem Wege gelungen, folgende Körper zu gewinnen. *Succincarbaminsäure*, durch Einwirkung von äquivalenten Mengen Bernsteinsäureanhydrid und Harnstoff bei 120—130°. Diese krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Eisessig und heissem Wasser ziemlich löslich sind. In conc. Schwefels. löst sie sich in jedem Verhältnisse, fällt aber auf Zusatz von Wasser sofort unverändert wieder aus. Sie bildet mit Leichtigkeit mit fixen Alkalien u. Ammoniak lösliche Salze, welche noch näherer Untersuchung harren. Die Salze der schweren Metalle, z. B. von Quecksilber u. Silber, sind unlöslich. Die Krystalle d. Säure schmelzen, auf 195° längere Zeit erhitzt, unter vollständiger Zersetzung. Schnell erhitzt dagegen zeigen sie den Schmelzpunkt 203—205°. — *Succinsulphocarbaminsäure* entsteht durch Zusammenschmelzen von Sulphoharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140°. Sie bildet ein gelbliches aus Krystallschüppchen bestehendes Pulver und ist in ihren Eigenschaften der vorigen ähnlich. Sie schmilzt bei 210,5—211°, bildet mit den Alkalien lösliche, mit den meisten anderen Metallen unlösliche Salze. In alkalischer Lösung gekocht spaltet sie sich in Bernsteinsäure und Sulphoharnstoff, welcher sofort weiter zerfällt. Entschwefelungsproducte zu isoliren ist bisher nicht gelungen. Wie es scheint, wird durch Bleioxyd und Quecksilberoxyd Bersteinsäure regenerirt. — Die Formeln dieser beiden Säuren sind:

$$\begin{array}{l} CH_2-CONH-CO-NH_2 \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CONH-CS-NH_2 \end{array}$$

Succincarbaminsäure. Succinsulphocarbaminsäure.

Citraconsäureanhydrid und Harnstoff geben kein Additionsproduct, vielmehr spaltet sich Kohlensäure ab und wahrscheinlich entsteht *Citraconamid.* Dagegen erhält man mit Sulphoharnstoff die *Citraconsulphocarbaminsäure* $C_3H_4\left\langle\begin{matrix} CO.OH \\ CO.NH-CS.NH_2 \end{matrix}\right.$ in Form eines weissen krystallinischen Pulvers, welches bei 222—223° unter Zersetzung schmilzt. — *Lactid* gab weder mit Harnstoff noch mit Sulphoharnstoff die gewünschte Reaction. In beiden Fällen entsteht unter Abspaltung von Kohlenoxysulphid *Lactamid.* Endlich hat Vf. auch Bernsteinsäureanhydrid auf Sulphocarbanilid einwirken lassen. Statt einer Addition trat in diesem Falle eine Spaltung des Sulphocarbanilids in Phenylsenföl und Anilin ein, auf welches das Anhydrid dann in bekannter Weise wirkte. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1104.)

G. Nadler, Ein *neues Alkaloid aus Morphin* entstanden. Vf. hat durch Einwirkung von Kupferoxydammoniak auf Morphinlösung ein Alkaloid erhalten, dessen Chlorverbindung blendend weiss, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht, nicht aber in Alkohol und Aether löslich ist; in der wässrigen Lösung entsteht durch Ammoniak sofort ein dicker, weisser, amorpher Niederschlag, welcher sich an der Luft im feuchten Zustande nicht verändert, sondern thonerdehydratähnlich eintrocknet. Im Wasser gelöst bringt Eisenchlorid eine amethystrothe Farbe hervor, die rasch dunkelt. Conc. Schwefelsäure löst

das Alkaloid beim Erwärmen mit intensiv grüner Farbe, die sich beim Erhitzen bis zum Verdampfen der Säure nicht verändert. Die blaue Kupferoxydammonlösung wird prachtvoll grün. Kalilauge verursacht in der wässrigen Lösung einen käsigen Niederschlag, ähnlich wie Ammoniak, löst sich aber im Uebermaasse in d. Kälte wieder auf. Es ist dies das gleiche Verhalten wie bei Morphin. Wird die Kalilösung zum Kochen erhitzt, so scheidet sich ein Alkaloid in Form silberglänzender Schüppchen aus. Dieses Alkaloid löst sich in kalter Kalilauge leicht, wird beim Erwärmen unverändert, aber in einem anderen Zustande daraus gefällt. Das amorphe Alkaloid verwandelt sich in silberglänzende Schuppen. Es bläut Jodstärke und reducirt Silbersalpeter in der Wärme energisch. Platinchlorid giebt ein hellgelbes Platinsalz. Verdünnte Schwefelsäure bringt in der salzs. Lösung einen in H_2O sehr schwer löslichen, weissen, amorphen Niederschlag der schwefels. Verbindung hervor. Von Morphin unterscheidet sich dieses neue Alkaloid durch die amorphe Fällung mit Ammoniak, durch das Verhalten gegen Eisenchlorid u. Kupferoxydammon, Kalilauge, conc. Schwefelsäure und durch die Schwerlöslichkeit der schwefels. Verbindung; von Apomorphin dadurch, dass sich das feuchte Alkaloid an der Luft nicht färbt, sondern völlig unverändert bleibt. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **11**. 12.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

Th. Bolas, *Alkoholgehalt des Brodes.* Das Brod wurde in einer Menge von $^1/_2$ Kgrm. mit Wasser destillirt und im Destillate der Alkohol bestimmt. Man fand in sechs Proben Alkoholgehalte, die zwischen 0,221 und 0,401 p. c. schwankten. Vf. bemerkt, dass dieser Alkoholgehalt wohl jedenfalls zu gering ist, um in diätischer Beziehung beachtet werden zu müssen, doch verdiene wohl angeführt zu werden, dass in 40 zweipfündigen Broden ungefähr eben so viel Alkohol enthalten sei, wie in einer Flasche Portwein. (Chem. N. **27**. 271.)

Th. R. Fraser, Ueber das *Kombe*, ein afrikanisches Pfeilgift. Das Material, mit dem Vf. seine Untersuchungen anstellte, bestand aus einer Anzahl reifer Samenkapseln, welche Walker an Christison geschickt hatte und die während der Expedition des verstorbenen Bischofs Mackenzie gesammelt waren. Kirk, der englische Consul in Zanzibar, hatte ferner an Sharpey mehrere Proben des Giftes selbst geschickt und dabei folgende Erläuterungen zugefügt: Die Pflanze ist ein holziger Kletterstrauch, wächst in Thal- und Bergwäldern und kommt an mehreren Punkten zwischen der Küste und dem Innern des Continents, oberhalb der Victoriafälle in Zambesi vor. Der Stamm ist mehrere Zoll dick und rauh. Die Pflanze klimmt an den höchsten Bäumen empor u. hängt von einem zum anderen wie eine Weinrebe. Die Blumen sind blassgelb und erscheinen in den den ersten Regen vorhergehenden Monaten (Oct. u. Nov.). Die Frucht ist im Juni reif; die Eingeborenen sammeln sie, entfernen vor dem Trocknen die äussere rauhe Schale u. heben nur den inneren lederartigen Theil und die Samen auf. Das aus den Samen gewonnene Gift ist ein Pfeilgift und scheint in Afrika sehr verbreitet zu sein, denn man trifft es nicht blos in Kombe, an der Westküste in der Nähe des Aequators u. im Lande Manganja am Zambesi im südöstlichen Afrika, sondern auch in Gaboon, Guinea und Senegambien. In Gaboon führt es die Namen *Inee*, *Quaye* u. *Quage*. Die Samenkapseln sind $9^3/_4$ bis $12^1/_4$ Zoll lang, in der Mitte $1^3/_4$ Zoll dick, wiegen 130—330 Grain, und enthalten 100 bis 200 Samen, jeder etwa $^1/_2$ Grain wiegend, kurz gestielt und mit einem hübschen Haarschopf versehen. Prof. Oliver in Kew hielt die Mutterpflanze Anfangs für *Strophanthus hispidus* (Fam. Apocyneen); später aber fand er hinreichende Unterscheidungsmerkmale, um sie als eigne Species aufzustellen, die er *Strophanthus Kombe* nannte. Beim Behandeln der zerkleinerten Samen mit starkem Weingeist erhält man eine grüngelbe Tinctur; trocknet man diese ein, so hinterbleiben 25 p. c. vom Gewichte der angewandten Samen. Dieses Extract schmeckt stark bitter und enthält ohngefähr zur Hälfte seines Gewichtes ein indifferentes fettes Oel. Aus diesem erhielt dann Vf. eine äusserst heftig wirkende Substanz, welche er mit dem Namen *Strophantin* bezeichnet. Physiologisch wirkt diese Substanz ebenso wie das Extract, natürlich aber viel stärker. Löst man $^1/_{20}$ Gran des Extractes in ein paar Tropfen Wasser und bringt die Lösung unter die Haut eines Frosches, so bemerkt man Anfangs keine Veränderung an dem Thiere; aber nach einer halben Stunde treten einige träge Bewegungen ein. Bald darauf hört das Athmen auf, die Extremitäten werden steif, die Sensibilität nimmt ab, nach zwei Stunden ist totale Bewegungslosigkeit eingetreten, und selbst ein starker galvanischer Strom übt keine Wirkung mehr auf das Thier aus. Man findet dann das Herz völlig gelähmt, die Kammer blass und zusammengezogen, die Vorkammer aber dunkel gefärbt und ausgedehnt. (Arch. Pharm. [3] **3**. 229.)

Dan. Hanbury, Die *botanische Abstammung und das Vaterland der Myrrhe.* (Wittstein's Vrtljahrschr. **22**. 560.)

R. Buchheim, Ueber die *„scharfen" Stoffe* (Forts.): Oleum Ricini (fast *reines Ricinolsäure-Glycerid)*, Oleum Crotonis (enthält *Crotonolsäure* und *Crotonylsäure*), Fructus Cap-

sici (enthält *Capsicol*), Grana Paradisi (enthalten *Paradisol*), Cardol, Folia Toxicodendri, Radix Pimpinellae (enthält *Pimpinellin.*). (WITTSTEIN's Vrtljahrschr. **22.** 481.)

P. L. **Simmonds**, Ueber *indische Harze* und *Gummata*. (Arch. Pharm. [3] **3.** 226.)

Quinguaud, Neue Untersuchungen über die *Respiration der Fische*. Die durch Athmung absorbirte Sauerstoffmenge ist der Zeit proportional: Ein Karpfen von 560 Grm. athmete in $^1/_4$ St. 10,2 C.-C., in $^1/_2$ Stunde 20,6 C.-C. Die Athmung nimmt mit dem Gewichte des Thieres ab: Ein Karpfen von 28 Grm. athmete in 5 Min. 0,4 C.-C., während ein anderer von 1805 Grm. in derselben Zeit nur 7—8 C.-C. absorbirte; letzterer hätte, wenn Proportionalität stattfand, 25,7 C.-C. absorbiren müssen. Die Fischart scheint nur einen geringen Einfluss auf die respiratorische Thätigkeit auszuüben: Karpfen von 500 bis 1000 Grm. absorbirten per Kilogramm 16—18 C.-C. in $^1/_4$ Stunde u. über 1000 Grm. 12—14 C.-C. per Kgrm. in derselben Zeit; Schleihen von 500 Grm. u. darüber per Kgrm. 16—19 C.-C. in $^1/_4$ Stunde; Aale von 500 Grm. und darüber per Kilogrm. 12—14 C.-C. in derselben Zeit. Fische, deren Gewicht unter 500 Grm. ist, zeigen eine grössere respiratorische Thätigkeit: Eine Schleihe von 185 Grm. athmete in 5 Min. 2 C.-C. Sauerstoff, was 32 C.-C. per Kgrm. in $^1/_4$ Stunde entspricht. Ein Karpfen von 28 Grm. athmete 0,3 C.-C. in 5 Min., gleich 82 C.-C. per Kgrm. in $^1/_4$ Stunde. Karpfen von 500 Grm. bis 1 Kgrm. athmeten 7—9 Mal und Schleichen über 500 Grm. 9 Mal weniger als der Mensch in der gleichen Zeit und für gleiches Körpergewicht. Bei jungen Fischen stellt sich das Verhältniss anders heraus: Eine Schleihe von 142 Grm. athmete $4^1/_2$ Mal, ein Karpfen von 28 Grm. nur 2 Mal weniger als der Mensch. Während, wie bekannt, bei den Säugethieren die neugeborenen der Asphyxie besser wiederstehen als die erwachsenen, ist es bei den Fischen umgekehrt: 10 Grm. Aalbrut (à 0,20 Grm.) starben 24 Stunden früher als andere von 40 Grm. in demselben Gefässe. — Bei den Fischen existirt, wie SPALLANZANI, HUMBOLDT und PROVENÇAL angegeben haben, auch eine Hautathmung, doch ist dielbe schwach. Verwundungen vermindern die Respiration: Eine Schleihe von 460 Grm., welche 4,3 C.-C. in 5 M. athmete, wurde durch mehrere tiefe Schnitte verwundet und athmete nachher nur noch 2,2 C.-C. in gleicher Zeit. Die Beseitigung der Schwimmblase bringt ebenfalls eine Verminderung der Athmung, während der ersten zwei Tage, hervor. Darnach wird dieselbe wieder normal, ungeachtet des Mangels der Schwimmblase. In kohlensäurehaltigem Wasser, welches noch viel Sauerstoff enthielt, gingen die Fische rasch zu Grunde: Eine Schleihe von 300 Grm. starb nach 12 Min. in Wasser, welches im Liter noch 3 C.-C. Sauerstoff enthielt. (Bull. Soc. Chim. [N. S.] **20.** 159.)

E. **Mathieu** u. V. **Urbain**, Ueber den *Einfluss der Gase auf die Coagulation des Albumins*. (C. r. **77.** 706.)

A. **Béchamp**, Ueber die *normalen Mikrozymen der Milch* als Ursache der freiwilligen Gerinnung u. der reingeistigen, essigsauren und milchsauren Gährung dieser Flüssigkeit; ferner über den *normalen Alkohol und die normale Essigsäure der Milch*. (Pol. Journ. **209.** 373.)

J. **Müller**, Ueber die *Cochenillezucht* auf den Canarischen Inseln. (Arch. Pharm. [3] **3.** 232.)

G. C. **Wittstein**, Bericht über *Pepsin* von Dr. **Witte**, Fabricant chemischer Stoffe in Rostock. Dieses Pepsin ist von allen Pepsinen, welche Vf. bis jetzt kennen gelernt hat, das beste (wirksamste). Es stellt ein weisses luftfreies Pulver dar von milden, schwach süsslich-salzigem Geschmacke, reagirt schwach sauer und löst sich in kaltem Wasser bis auf einige Flocken. Setzt man zu einer solchen Lösung, welche nur 1 p. c. Pepsin enthält, noch $2^1/_2$ p. c. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., hierauf das hundertfache des Pepsins hart gekochtes, in kleine Stücke geschnittenes Eiweiss und stellt das Ganze in eine Temperatur von 30—40° C., so verschwinden binnen 12 Stunden die Stücke und man erhält eine nicht bloss milchige, sondern beinahe klare, nur durch die Häute des Eiweiss getrübte Flüssigkeit. (WITTSTEIN's Vrtljhrschr. **22.** 569.)

7. Analytische Chemie.

P. **Schützenberger** u. Ch. **Risler**, Ueber die *Bestimmung des Sauerstoffes und der Sauerstoffverbindungen durch hydroschwefligs. Natron*; ausführliche Beschreibung und Abbildung des dazu nöthigen Apparates. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. F.] **20.** 145.)

J. **Moddermann**, Neues *Reagens auf Ammoniak*. Löst man *Kupfervitriol* in der nöthigen Menge destillirten Wassers, so geschieht dies bekanntlich ohne Trübung; setzt man aber zu dieser Lösung noch mehr destillirtes Wasser, so entsteht, wenn die Verdünnung einen gewissen Grad erreicht hat, eine grünliche Trübung (rascher in der Wärme als in der Kälte) und es setzt sich ein ähnlich gefärbter Niederschlag ab. Vf. hat die Ursache dieser Erscheinung aufzuklären gesucht und sie in einem nie fehlenden Gehalte des gewöhnlichen destillirten Wassers an Ammoniak gefunden. Der Niederschlag ist basisch-schwefels. Kupferoxyd. Der jedenfalls nur sehr geringe Gehalt des Wassers an Ammoniak erklärt zugleich, warum erst dann Trübung eintritt, wenn soviel davon hinzugekommen ist, dass

derselbe hinreicht, um eine Zersetzung des Kupfersalzes herbeizuführen. In dem Kupfervitriol besitzen wir demnach nun ein Mittel, und zwar ein sehr empfindliches, um im destillirten Wasser die Anwesenheit von Ammoniak nachzuweisen. Auf gleicher Ursache beruht die Trübung einer neutralen Eisenchloridlösung durch eine grosse Menge destillirten Wassers. (Wittstein's Vrtljhrschr. **22.** 578.)

Mayençon u. **Bergeret**, Eine neue Reaction, um *Quecksilber in den Extracten und speciell im Harne nachzuweisen.* Dieselbe besteht darin, dass man in den zu untersuchenden Harn etc. einen eisernen Nagel einsenkt, an dem ein Platindrath befestigt ist, und mit reiner Schwefelsäure so stark ansäuert, dass sich langsam Wasserstoff entwickelt. Das Quecksilber schlägt sich metallisch auf den Platindrath nieder; man nimmt diesen nach etwa einer halben Stunde heraus, spült ihn ab und setzt ihn darauf Chlordämpfen aus, um das Quecksilber in Sublimat überzuführen; alsdann streicht man ihn leicht über ein Stück Fliesspapier, das mit 1-procent. Lösung von Jodkalium schwach angefeuchtet ist; man erhält so einen rothen Beschlag von Quecksilberjodid, der sich in einem Ueberschusse von Jodkalium auflöst. Das Verfahren ist nach den Vff. sehr fein und schnell ausführbar. Im Harne von Menschen vermochten z. B. die Vff. jedesmal nach innerlichem Gebrauche von Sublimat und nach Einreibungen von Ungt. Hydrarg. Quecksilber nachzuweisen — es trat sehr schnell auf und verschwand auch schnell wieder (d. h. bei einmaliger Anwendung des Quecksilberpräparates) —, dagegen nicht im Speichel, trotz bestehender Salivation. Auch die Milch einer Frau erwies sich 48 Stunden nach Einreibungen von Quecksilbersalbe stark quecksilberhaltig. Versuche an Kaninchen zeigten, dass sich Sublimatlösungen, subcutan injicirt, in einer halben Stunde im ganzen Körper verbreiten. Die Ausscheidung des Quecksilbers erfolgt in längstens vier Tagen so vollständig, dass sich im Körper nichts mehr davon nachweisen lässt. Am reichsten fand sich Quecksilber in Leber und Nieren. Von den Versuchen, die einer der Vff. an sich selbst mit innerlichem Gebrauche von Sublimat anstellte, heben die Vf. besonders hervor, dass der schon quecksilberfreie Harn nach Gebrauch von Jodkalium aufs Neue Quecksilber enthalten habe und die Anwendung desselben bei Quecksilbercuren aus diesem Grunde indicirt sei. (Pharm. C.-H. **14.** 317.)

8. Technische Chemie.

Paul Weisskopf, Ueber *Polirgold.* Folgendes Verfahren bietet vor anderen bisher üblichen Arten der Polirgoldbereitung manche Vortheile, und wenn es auch anscheinend complicirt ist, so hat seine Ausführung doch nur wenig Schwierigkeiten. 1. Man erzeugt auf gewöhnliche Weise Chlorgold; (1 Ducaten wird zerschnitten, mit 10 Grm. Salzsäure und 5 Grm. Salpetersäure in einem Kochfläschchen überschüttet und so lange gelinde erwärmt, bis Alles gelöst ist. Die Lösung wird in einer Porzellanschale abgedampft, bis sich starke Ränder ansetzen, dann vom Feuer genommen und für diesen speciellen Zweck sofort mit 750 C.-C. destillirten Wassers verdünnt und filtrirt). 2. Man löst 12 Grm. käufliches Aetznatron in 200 C.-C. Wasser. 3. Man löst 0,5 Grm. Stärke- oder Milchzucker in 6 C.-C. Wasser, giebt dazu 6 C.-C. 80 procentigen Alkohol und 6 C.-C. Aldehyd. — Hierauf vermischt man in einem hohen Glase bei möglichstem Ausschlusse des Lichtes die Flüssigkeiten 1, 2 und 3, schüttelt um und lässt stehen. Die Flüssigkeit wird sofort schwarz, später bläulich durchscheinend werden, und nach einer Viertelstunde hat sich alles Gold in Gestalt eines sehr lockeren, schwarz erscheinenden Pulvers abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Gold so lange mit Wasser gewaschen, bis es zimmtbraun erscheint, dann in gelinder Wärme getrocknet. Wie schon vorher gesagt, erscheint dieses Verfahren für den ersten Augenblick complicirt; jedoch kann man sich in jeder Apotheke die Flüssigkeiten 2 und 3 bereiten lassen, wodurch die Manipulation sehr vereinfacht wird. Die Vortheile dieses Fällungsverfahrens sind: Von allen bekannten Fällungsarten des Poliergoldes giebt diese das feinste und weichste Pulver. Das Gold ist so fein zertheilt, dass es beim Waschen und Aufrühren dem Wasser die vorher erwähnte blaue Farbe ertheilt. Durch seine Feinheit bedingt, kann es auch sehr leicht polirt werden u. ist auch ausserordentlich ausgiebig. 6 Grm. desselben mit 1 Grm. Wismuthfluss vermischt, gaben nach dem Einbrennen eine so dichte und ebenso gut deckende Schicht, wie 10 Grm. gewöhnliches (mit Eisenvitriol gefälltes) Gold mit 2 Grm. Wismuthfluss. Die Farbe ist weniger messingartig, und durch leichtes Reiben mit dem Rehleder lässt sich ein sehr schönes Mattgold erzeugen. Mit dem Elfenbeinstift kann man die glänzendsten Radirungen anbringen. (Pol. Notizbl. **28.** 285.)

H. Schwarz, Die *Gewinnung des Zuckers aus der Melasse.* (Pol. Notizbl. **28.** 298.)

L. Erdmenger, Ueber *Portland-Cäment* aus dolomitischem Kalk. (Pol. Journ. **209.** 286.)

Fr. Volkmann's *Patent-, Schiess-, und Sprengpulver.* (Pol. J. **209.** 295.)

O. H. Hahn, Ueber das *Bleischmelzen in Nevada und Utah.* (B.- und Hüttenm.-Z. **32.** 352.)

Fr. Wimmer, Systematische *Aufbereitung der Erze* durch trockne Zerkleinung, Classirung und Luft-Separation. (B.- u. Hüttenm.-Z. **32**. 311.)

A. Brüning, Antwort auf Coupier's Bemerkungen über die *Darstellung des Fuchsins ohne Arsensäure*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1072.)

Commaille, Ueber das *Corallin*. Bei der Darstellung des Corallins kann die Temperatur zwischen 115 u. 120° schwanken; in letzterem Falle aber ist die Ausbeute beträchtlicher und der Process verläuft rascher. Das Corallin giebt keine bestimmten Metallsalze, sondern nur farbige Lacke. Es ist keine Säure, denn es treibt die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen und giebt mit den Basen, wie schon erwähnt, keine bestimmten Salze. Der Name *Rosolsäure* ist durchaus ungeeignet. Das rothe Corallin enthält keinen Stickstoff und ist kein Amid des gelben. (C. r. 77. 678.)

Ueber die reciproken Substitutionen der Wasserstoffsäuren,

von

BERTHELOT.

Bekanntlich sind die reciproken Substitutionen der Wasserstoffsäuren denen ihrer entsprechenden Metalloide häufig entgegengesetzt. Während das Chlor in den Bromüren das Brom und dieses seinerseits in den löslichen oder unlöslichen Jodüren das Jod verdrängt, zersetzt umgekehrt die Bromwasserstoffsäure das Chlorsilber und die alkalischen Chlorüre, die Jodwasserstoffsäure die Chlorüre und Bromüre des Silbers und der Alkalimetalle. Ein ähnlicher Gegensatz scheint zwischen Sauerstoff und Schwefel zu herrschen. Jener deplacirt diesen in einer grossen Anzahl von Verbindungen, während der Schwefelwasserstoff die metallischen Oxyde leicht in Sulphüre verwandelt. Vf. hat diese Umkehrung der Erscheinungen früher (C.-Bl. 1867. 1079) durch die Umkehrung des thermischen Zeichens der Reactionen erklärt: Das Chlor entwickelt bei seiner Verbindung mit Metallen und mit Wasserstoff im Allgemeinem mehr Wärme als das Brom und dieses mehr als das Jod, während umgekehrt die Jodwasserstoffsäure bei ihrer Einwirkung auf Silberoxyd und verschiedene andere Metalloxyde mehr Wärme entwickelt als die Bromwasserstoffsäure und diese mehr als die Chlorwasserstoffsäure. Er hatte seine Berechnungen auf die damals in der Wissenschaft geltenden Zahlen gestützt; aber die Zweifel, welche in den letzteren Jahren über die Genauigkeit der alten thermischen Bestimmungen erhoben worden sind, in Verbindung mit der Erweiterung unserer Kenntnisse über die chemische Rolle des Wassers bei den Reactionen der gelösten Körper haben ihn veranlasst, diese Erscheinungen von Neuem zu studiren. Seine vorliegenden chemischen und thermischen Untersuchungen erstrecken sich auf die Reactionen der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Cyanwasserstoff- und Schwefelwasserstoffsäure, auf die Oxyde, die alkalischen und metallischen Salze, sowie auf die gegenseitigen Vertretungen derselben.

I. Einwirkung der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure auf die Oxyde des Silbers, des Quecksilbers und des Kaliums.

1. Alkalische Salze. Es wurde gefunden:

HCl (1 Aeq. = 2 Lit.)	+ KO (1 Aeq. = 2 Lit.)		+13,59 Cal.
HBr „	+ KO	„	+13,50 „
HJ „	+ KO	„	+13,58 „

Diese drei Zahlen weichen von einander nur um die möglichen Beobachtungsfehler ab. Als Probe wurden folgende zwei Versuche ausgeführt:

HJ (1 Aeq. + 2 Lit.)	+ KCl (1 Aeq. = 2 Lit.)	+0,04	$N - N_1 = -0{,}06$.
HCl „	+ KJ „	+0,10	

2. Folgende Zahlen sind schon früher gefunden und veröffentlicht worden:

HCl Gas + Wasser ($800 H_2O_2$)	+17,43	KCl fest + Wasser		—4,19
HBr Gas + Wasser	„	+20,00	KBr „	—5,45
HJ Gas + Wasser	„	+19,57	KJ „	—5,32

Hiernach wird bei der Bildung von festem Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur weniger Wärme entwickelt als bei der von Brom- und Jodverbindungen, während die letzteren beiden sich annähernd gleich verhalten.

3. Quecksilbersalze. Vf. fand:

HgCl (1 Aeq. = 6 Lit.) + KO (1 Aeq. = 2 Lit.) +4,17
HgCl (1 Aeq. = 8 Lit.) + KO „ +4,09
Mittel +4,13
HgCl fest + Wasser (40 Thle.) —1,52;
woraus HgO + HCl (verdünnt) = HgCl (gelöst) entwickelt +9,46
HgO + HCl „ = HgCl (fest) „ +10,98.
HgCl (1 Aeq.=4 Lit.) + KJ (1 Aeq.=4 Lit.)=HgJ (niedergeschlagen) + KCl (gelöst) +20,51.

Zieht man die Menge des gelöst bleibenden Jodquecksilbers in Rechnung, so wird obige Zahl +20,66,
woraus HgO + HJ (verdünnt) = HgJ (fest) entwickelt +30,12.

Die Bildung von festem Jodquecksilber aus gelöster Wasserstoffsäure giebt also +19,2 mehr als die von festem Chlorsilber. Wenn die beiden Säuren gasförmig sind, so steigt der Unterschied auf +21,3.

Die Vertretung von Jod durch Chlor in dem Jodquecksilber erzeugt weniger Wärme als die in den alkalischen Chlorüren: nämlich bei Gegenwart von Wasser +5,5 statt +26. Wenn das Jod sich gasförmig abschiede, z. B. bei etwa 200°, so sänke die Wärmeentwickelung bis auf +2 Cal. herab (unter der Annahme, dass sich kein Chlorjod oder eine andere Verbindung dabei bildete). Die Substitution von Chlor für Jod gegenüber dem Quecksilber entwickelt weniger Wärme als bei irgend einem anderen Metalle. Eine sehr geringe fremde Energie, auf passende Weise zugeführt, würde es ohne Zweifel ermöglichen, die Reaction umzukehren.

Vf. erinnert noch an folgende Thatsachen, welche nicht ohne theoretische Bedeutung sind und auf die er später zurückkommen wird. Die Auflösung von Jodquecksilber in einer verdünnten Lösung von Chlorkalium findet mit beträchtlicher Wärmeentwickelung statt. Dasselbe ist der Fall bei der Bildung (in gelöstem Zustande) verschiedener Doppelsalze des Quecksilbers und ähnlicher Metalle, welche bei Gegenwart von Wasser bestehen, im Gegensatze zu dem Verhalten der Doppelsalze der Alkalimetalle.

4. Silbersalze. Es wurde gefunden:

NO_6Ag (1 Aeq. = 6 Lit.) + KCl (1 Aeq. = 2 Lit.) +15,67
NO_6H verdünnt + KO verdünnt +13,83
NO_6Ag (1 Aeq. = 2 Lit.) + KO (1 Aeq. = 2 Lit.) +8,66
woraus NO_6H verdünnt + AgO (niedergeschlagen) +5,17
HCl „ + AgO „ +20,60
HCl Gas + AgO = AgCl + HO (Gas) +28,4

aber die letztere Ziffer ist nur annähernd richtig, da der physikalische Zustand des Chlorsilbers, wie Stas gezeigt hat, sich mit den Bedingungen der Präcipitation und namentlich mit denen des Trocknens ändert; Aehnliches gilt für das Silberoxyd.

NO_6Ag (1 Aeq. = 6 Lit.) + KBr (1 Aeq. = 2 Lit.) +20,30
woraus HBr verdünnt + AgO = AgBr (niedergeschlagen) +25,14
HBr (Gas) + AgO = AgBr + HO (Gas) +35,5.

Auch die letztere Zahl ist nur annähernd richtig.

NO_6Ag (1 Aeq. = 6 Lit.) + KJ (1 Aeq. = 4 Lit.) +26,90

Die in dem ersten Augenblicke entwickelte Wärme wurde ungefähr um 0,8 geringer gefunden, d. h. die Cohäsion des Niederschlages ändert sich ein wenig; aber die Erscheinung konnte nicht weiter als einige Minuten lang verfolgt werden. Legt man die obige Ziffer zu Grunde, so hat man

HJ verdünnt + AgO = AgJ (niedergeschlagen) +31,82
HJ Gas + AgO = AgJ + HO (Gas) +41,8

wo die letztere Zahl wiederum nur annähernd richtig ist.

Man sieht, dass die Bildung des Jodquecksilbers aus gelöster Jodwasserstoffsäure die des Bromsilbers um +6,7 und des Chlorsilbers um +11,2 übertrifft; für gasförmige Säuren würden die Ueberschüsse +6,3 u. 13,4 betragen.

Die Substitution von Chlor für Brom in dem Bromsilber giebt +6,5 statt +11 in dem gelösten Bromkalium (+10 im festen); die von Chlor für Jod in Jodsilber +15 statt +26 in dem gelösten Jodkalium (+25 im festen). Die Unterschiede in der thermischen Wirkung der drei Halogene sind daher bei den Silbersalzen weniger gross als bei den Salzen des Kaliums; noch auffallender zeigen sich diese Verschiedenheiten bei den Quecksilbersalzen, wie oben gezeigt. Man darf hiernach nicht annehmen, dass durch die Substitution der Halogene im Allgemeinen thermische Effecte hervorgebracht werden, welche constant oder doch wenigstens die Multiplen einer gemeinsamen Constante sind.

Eine annähernde Constante dagegen existirt für die Salze der Alkalimetalle und für die sauren Chlorüre, Bromüre und Jodüre gewisser Metalloide oder organischer Verbindungen, welche Körper mit den Wasserstoffsäuren selbst vergleichbar sind.

II. Wechselseitige Vertretung der Wasserstoffsäuren in ihren Salzen.

1. Die Substitution von Chlorwasserstoffsäure durch Jodwasserstoffsäure in Chlorquecksilber und Chlorsilber, sowie auch die von Chlorwasserstoffsäure durch Bromwasserstoffsäure im Chlorsilber und endlich die von Bromwasserstoffsäure selbst durch Jodwasserstoffsäure in Bromsilber sind mit Hülfe der vorhergehenden Zahlenresultate leicht zu erklären; denn alle diese Vertretungen entwickeln viel Wärme. Diese Voraussicht hat deshalb Gültigkeit, weil keine besondere Reaction zwischen Wasser oder einem anderen Körper und einem der Producte Statt findet, welche das allgemeine Resultat stören könnte, wenigstens nicht, so lange man bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Abdampfung arbeitet. Das Wasser übt nur dann einen besonderen Einfluss, wenn zwischen seinen Elementen und den löslichen Verbindungen ein gewisser Gleichgewichtszustand existirt, und diese Fälle lassen sich im Voraus überblicken. Es tritt z. B. ein bei sauren und basischen Salzen mehrbasischer Säuren von gemischter Function, Salze, welche das Wasser theilweise in neutrale Salze und in freie Säure oder Base zersetzt. Nun aber sind die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure einbasisch und von einfacher Function und geben daher zu einer derartigen Einwirkung des Wassers keine Veranlassung. Wenn man aber eindampft, so wird das Gleichgewicht zwischen dem Wasser, den wasserfreien Säuren und ihren bei verschiedener Temperatur ungleich beständigen Hydraten gestört und hierdurch könnten umgekehrte Reactionen, selbst bei den Silbersalzen, veranlasst werden; dieser Punkt soll sogleich berührt werden.

2. Zwischen dem Chlorüre eines Metalles (oder eines Metalloides) und dem Bromüre oder Jodüre eines anderen Metalles gelten dieselben Gesetze. Jodkalium und Chlorquecksilber z. B., in gleichen Aequivalenten gemischt, geben eine Wechselzersetzung unter Entstehung von Jodquecksilber und Chlorkalium, weil hierbei +20,7 Wärme entwickelt wird, wenn die Körper gelöst sind, dagegen +18,4, wenn

sie von Wasser getrennt sind. Dies gilt für alle Fälle, wo kein Gleichgewichtszustand und keine secundären Wirkungen ins Spiel treten.

3. Der Austausch der Halogene ist unter den eben erwähnten Bedingungen reciprok. Man könnte diese Reaction demnach benutzen, sei es, um ein Jodmetall (Jodquecksilber), sei es, um ein Chlormetall (Chlorkalium) darzustellen. Vf. hebt dies hervor, weil man davon in der organischen Chemie interessante Anwendungen macht. In der That verwandelt man nicht nur eine organische Chlorverbindung durch Einwirkung von conc. Jodwasserstoffsäure oder von trockenem Jodkalium in die entsprechende Jodverbindung um, sondern man erzeugt auch umgekehrt aus einem organischen Jodür ein Chlorür, indem man ein passend gewähltes Chlormetall (Chlorquecksilber, Chlorkupfer, Chlorsilber, Chlorblei) einwirken lässt. Diese umgekehrte Reaction steht nicht in Widerspruch mit den thermischen Principien, welche die erstere regeln; sie ist im Gegentheile eine Consequenz davon und erklärt sich genau so wie die Darstellung von Chlorkalium aus Chlorquecksilber und Jodkalium.

4. Dagegen kann die Theilung einer alkalischen Base, z. B. Kali, zwischen zwei Wasserstoffsäuren in einer Lösung auf Grund der genannten Principien nicht vorausgesehen werden, da die Bildung eines gelösten alkalischen Chlorürs, Bromürs und Jodürs die gleiche Menge Wärme entwickelt und die thermische Bildung der festen Salze kaum von einander abweicht und weder aus den Wasserstoffsäuren, noch deren Hydraten, welche in festem Zustande unbekannt sind, berechnet werden kann. In der That können hier die umgekehrten Reactionen eintreten, je nachdem man abdampft oder präcipitirt.

5. Vf. liess jede der drei Wasserstoffsäuren auf die Kaliumsalze der beiden anderen einwirken, wobei auf 1 Thl. Salz ungefähr 20 Thle. Wasser angewendet wurden. Man dampfte im Wasserbade ab und trocknete dann ein; durch Wägung ergab sich das Resultat der Zersetzung.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

{KCl + 1,05 HBr gab	0,67 KBr + 0,33 KCl
{KBr + 1,03 HCl	0,86 KBr + 0,14 KCl
{KBr + 7 HCl	0,84 KBr + 0,16 KCl
{KCl + 2 HBr	0,96 KBr
{KCl + 1,05 HJ	0,75 KJ + 0,25 KCl
{KJ + 1,04 HCl	0,87 KJ + 0,13 KC
KCl + 2 HJ	0,98 KJ
{KBr + 1,03 HJ	0,60 KJ + 0,40 Br
{KJ + 1,03 HBr	0,62 KJ + 0,38 KBr
KBr + 2 HJ	0,98 KJ

Diese Zahlen zeigen, dass ein Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure fast vollständig die beiden anderen Säuren verdrängt: Die Abweichung 0,98 und 1,00 erklärt sich übrigens daraus, dass Jodkalium, bei Gegenwart von einer Säure und Luft erhitzt, immer etwas Jod verliert. Auch überschüssige Bromwasserstoffsäure deplacirt beinahe vollständig die Chlorwasserstoffsäure. Allein diese Deplacirungen sind nicht vollständig, wenn man gleiche Aequivalente anwendet: in diesem Falle findet immer Theilung statt und die Zahlen, welche durch die reciproken Reactionen geliefert werden, sind zwar nicht weit von einander entfernt, aber doch nicht identisch; endlich sieht man, dass selbst ein beträchtlicher Ueberschuss von Chlorwasserstoff (7 Aeq.) nur einen Bruchtheil eines Aequivalentes Bromwasserstoffsäure verdrängt. Indess schien es dem Vf., dass durch häufige Wiederholung des Versuchs schliesslich eine totale Elimination der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure auch durch Chlorwasserstoffsäure möglich ist.

Alle diese Erscheinungen erklären sich, wenn man annimmt: 1. dass die beiden Wasserstoffsäuren sich in einer kalten und verdünnten Lösung nach einem

bestimmten Verhältnisse in die Base theilen; 2. dass sich aus einer wässrigen verdünnten Lösung einer Wasserstoffsäure beim Abdampfen Anfangs fast nur Wasser verflüchtigt, bis bei einem gewissen Concentrationspunkte ein bestimmtes Hydrat oder vielmehr ein Dampfgemenge entweicht, in welchem das Hydrat, das Wasser und das Säurenanhydrid sich im Gleichgewichtszustande befinden; 3. dass die Tension der drei Säurenanhydride in einem solchen Gemenge nicht gleich ist, da das Hydrat der Chlorwasserstoffs. bei einer bestimmten Temperatur die geringste Beständigkeit besitzt, während diejenigen des Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffhydrates nahezu gleich sind (vgl. C.-Bl. 1873. 572).

Unter diesen Voraussetzungen verdampfe man eine Lösung, welche ein alkalisches Chlorür und eine andere Wasserstoffsäure enthält. Die freie Chlorwasserstoffsäure, welche nach der Theilung der beiden Säuren in die Base in der Flüssigkeit existirt, wird während des Abdampfens in grösserer Menge entweichen als die andere Säure, da sie als Anhydrid eine grössere Spannung besitzt; ein angemessener Ueberschuss der anderen Säure wird daher genügen, um sie vollständig zu eliminiren, was auch durch den Versuch bestätigt wird. Dieser Schluss gilt selbst für den Fall, wo die beiden Spannungen nur wenig verschieden sind (Bromür und Jodwasserstoffsäure). Unter letzteren Umständen kann sich übrigens noch ein anderer Einfluss geltend machen. Denn die Hydrate der drei Wasserstoffsäuren für sich betrachtet haben nicht die gleiche Flüchtigkeit und diese nimmt wahrscheinlich nach der Flüchtigkeit ihrer constituirenden Elemente ab, also von der Chlorwasserstoffsäure zur Bromwasserstoffsäure und von dieser zur Jodwasserstoffsäure. Hiernach müssen die Hydrate von dem Augenblicke an, in welchem die Theilung der Base vollzogen ist, sich nach ihrer relativen Flüchtigkeit deplaciren, indem die flüchtigste immer leichter und in grösseren Mengen verdampft, als die anderen, wodurch ein permanentes Gleichgewicht verhindert wird. Lässt man gleiche Aequivalente zweier Wasserstoffsäuren einwirken, so muss das Salz, welches nach der Verdampfung übrig bleibt, ein Gemenge sein, weil die Tension der weniger flüchtigen Säure nicht Null ist und deshalb immer eine gewisse Menge gleichzeitig mit der flüchtigeren Säure entweicht. In Folge dieses Umstandes muss ein grosser Ueberschuss einer Wasserstoffsäure, welche zugleich eine geringere Spannung (als Anhydrid) und einen niedrigeren Siedepunkt (als Hydrat) besitzt, als die andere, doch schliesslich letztere verdrängen, besonders wenn man den Process der Abdampfung mehrmals wiederholt.

Selbst mit Silbersalzen ist diese umgekehrte Reaction mitunter möglich. In der That ergiebt sich aus der Discussion über den Gleichgewichtszustand während der Abdampfung, dass das Chlorwasserstoffsäureanhydrid (welches in der Flüssigkeit neben Wasser und neben seinem Hydrate vorhanden ist) das Bromsilber, welches mit ihm in Berührung ist, anzugreifen strebt unter Bildung von Bromwasserstoffsäurehydrat; hiernach ist die „umgekehrte Reaction" möglich, vorausgesetzt, dass die bei der Substitution eines Wasserstoffsäurehydrates durch ein anderes absorbirte Wärme nicht zu gross ist, um durch diejenige Wärme compensirt zu werden, welche entwickelt wird, wenn die Chlorwasserstoffsäure mit dem Wasser ein bestimmtes Hydrat bildet. Die geringe Menge Bromwasserstoffsäure, welche auf diese Weise abgeschieden ist, kann durch Abdampfen eliminirt werden, so dass durch verlängerte und wiederholte Einwirkung von conc. Chlorwasserstoffsäure in der That die umgekehrte Deplacirung möglich wird.

6. Der Vorgang der Trennung der alkalischen Base zwischen zwei Wasserstoffsäuren bei gewöhnlicher Temperatur wird übrigens durch Präcipitationsversuche bestätigt. Denn wenn man conc. Chlorwasserstoffsäure zu einer gesättigten Lösung von Jodkalium setzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Chlorkalium. Vf. hat diesen Niederschlag analysirt und gefunden, dass er nur Spuren von Jod enthält. Der Mechanismus dieser Reaction ist, wie Vf. glaubt, folgender: Die Chlorwasserstoffsäure theilt zuvörderst die Base mit der Jodwasserstoffsäure; darauf

bemächtigt sich das Chlorwasserstoffsäureanhydrid, welches in conc. Lösungen beständig ist, des Wassers, welches das entstandene Chlorkalium gelöst hält, und schlägt dieses nieder (vgl. a. a. O.). Das Gleichgewicht innerhalb der Flüssigkeit ist hiernach gestört. Es entsteht eine neue Menge Chlorkalium, welche ebenfalls abgeschieden wird u. s. w. Wenn die Chlorwasserstoffsäure in hinreichendem Ueberschusse vorhanden ist, so zersetzt sie das Jodkalium fast vollständig. (C. r. 77. 308.)

Ueber die Cyanüre,

von

Berthelot.

Unter den umgekehrten Reactionen gelöster Salze ist eine der überraschendsten die Deplacirung der Chlorwasserstoffsäure durch Cyanwasserstoffsäure gegenüber dem Quecksilberoxyd. Vf. fand

HCy (1 Aeq. = 2 Lit.) + HgO (niedergeschlagen und in 10 Lit. Wasser vertheilt) entw. + 15,48.

Ein Ueberschuss von HCy ändert diese Zahl nicht, welche selbst die für die Einwirkung der gelösten Chlorwasserstoffsäure auf Kali übertrifft. Auch wird das Kali in seiner Verbindung mit Cyanwassertoffsäure, wobei weit weniger Wärme entwickelt wird (3,0), durch Quecksilberoxyd verdrängt. Andererseits geben

HgCy fest + Wasser (40 Thle.); Lösung	— 1,50
HCy Gas, flüssig werdend, entwickelt	+ 5,70
HCy flüssig + Wasser (grosse Menge)	+ 0,40.

Daraus folgt:

HCy gelöst + HgO = HgCy fest	+ 17,0
HCy flüssig + HgO = HgCy fest	+ 17,4
HCy Gas + HgO = HgCy fest + HO Gas	+ 18,3

Die Bildung von gelöstem Cyanquecksilber entwickelt + 15,48, d. h. + 6,02 mehr als die des Quecksilberchlorids (+ 9,46), und derselbe Unterschied findet für die festen Salze Statt, wenn man von verdünnten Säuren ausgeht. Da diese einbasisch und von einfacher Function sind, so zeigt die thermische Ungleichheit an, dass die verdünnte Cyanwasserstoffsäure, die mit dem Quecksilberoxyd verbundene Chlorwasserstoffsäure vollständig deplaciren muss. Der Versuch ergiebt

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{HgCy (1 Aeq.} = \text{16 Lit.)} + \text{HCl (1 Aeq.} = \text{4 Lit.)} & +0{,}0 \\ \text{HgCl} \quad \text{„} \quad + \text{HCy} \quad \text{„} & +5{,}9 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N - N_1 = +5{,}9 \\ \text{berechnet: } +6{,}0 \end{array}$$

Dieser Versuch ist um so bemerkenswerther, als verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöstes Cyankalium, unter vollständiger Verdrängung der Cyanwasserstoffsäure, zersetzt, was leicht vorauszusehen, denn

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{HCy gelöst} + \text{KO verdünnt entwickelt} & +\ 2{,}96 \\ \text{HCl gelöst} + \text{KO verdünnt} \quad \text{„} & +13{,}59 \end{array}\right\} N_1 - N = 10{,}63.$$

Bekanntlich wird auch das Cyanquecksilber durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt. Diese Zersetzung rührt von der Einwirkung des Chlorwasserstoffanhydrides her, welches in der Flüssigkeit enthalten ist, oder unter dem Einflusse der Wärme gebildet wird, und welches dasjenige Plus von Energie besitzt, das die Säure bei ihrer Verwandlung in ein bestimmtes Hydrat verloren hat, nämlich +6 bis +7 Cal., eine Wärmemenge, die zur Umkehrung der Reaction hin-

reichend ist. Das Chlorwasserstoff-Gas selbst deplacirt in der Kälte sofort das Cyanwasserstoffgas aus dem Cyanquecksilber. Die Reaction entwickelt nach der Rechnung + 5,2 Cal.

Vf. macht auf diese beide Reactionen und ihren Mechanismus aufmerksam, welcher in vielen Fällen, wo man die Wirkung concentrirter Säuren oder Alkalien mit denen derselben verdünnten Säuren oder Alkalien vergleicht, Platz greift. In solchen Fällen nämlich ist es die Existenz einer gewissen Menge nicht mit Wasser verbundener Säure (oder Alkali) innerhalb der concentrirten Flüssigkeiten od. auch die Bildung derselben unter dem Einflusse der Wärme, wodurch die Umkehrung der Reaction bedingt wird, und hierbei ist der Ueberschuss der Energie, welchen jene mit Wasser nicht verbundene Säure (Alkali) im Vergleich mit ihren gleichzeitig vorhandenen Hydraten besitzt, maassgebend*. Dieser Ueberschuss bestimmt die Lebhaftigkeit der umgekehrten Reactionen.

Wenn man dagegen die Wärmemengen in Erwägung zieht, welche die conc. Säuren bei ihrer Verdünnung mit Wasser entwickeln, so lässt sich die Umkehrung der Reaction nicht erklären, was gleichwohl von verschiedenen Autoren, so auch von Thomsen, geschieht, abgesehen davon, dass diese Erklärung im Princip unrichtig ist, weil sie nicht zwischen wasserfreier Säure und Hydrat innerhalb der Lösungen unterscheidet, so führt sie auch zu Schlüssen, die mit dem Versuche im Widerspruch stehen. Das Cyanquecksilber z. B. wird noch in der Kälte durch Chlorwasserstoffsäure von 1,10 spec. Gewicht zersetzt, welche einem Hydrate $HCl + 7H_2O_2$ entspricht; die Verdünnung einer solchen Flüssigkeit mit einer grossen Menge Wasser giebt + 1,7 Cal. Nun aber wäre eine Verdünnungswärme von + 6,0 nöthig, um die Reaction nach dieser Theorie umzukehren; diese Differenz ist so gross, dass sie durch eine Verdünnung der Säure, selbst der concentrirtesten, nicht ausgeglichen werden kann.

Uebrigens ist dies kein isolirter Fall; Vf. hat schon Aehnliches für die reducirenden Wirkungen der Jodwasserstoffsäure (C.-Bl. 1873. 575) ausgeführt, indem er zeigte, dass der Schwefelwasserstoff aufhört anzugreifen, wenn derselbe sich innerhalb einer concentrirten Jodwasserstoffsäure befindet, als der Formel $HJ + 7H_2O_2$ entspricht. Nun aber entwickeln die concentrirteren Säurelösungen durch Verdünnung ungefähr + 4 bis + 1 Cal. je nach dem Grade ihrer Concentration, was einer Energie entspricht, welche unfähig ist, die + 7 oder + 8 Cal. zu compensiren, die bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch Jod entwickelt werden müssten, woraus sich ergiebt, dass in einem solchen Falle die Reaction unmöglich wäre. Dagegen ermöglicht die Annahme von der Existenz wasserfreier Säure in den conc. Lösungen u. deren Bestreben, ein bestimmtes Hydrat zu bilden, in einfacher Weise eine Erklärung dieser Erscheinung. Die meisten reciproken Vertretungen geben Anlass zu analogen Beobachtungen, da die durch Verdünnung der conc. Säuren oder Alkalien entwickelte Wärme, en bloc betrachtet, fast niemals hinreichend ist, um die zur Umkehrung der Reaction nöthige Energie zu liefern. Die Grenze, bis zu welcher diese Umkehrung stattfindet, ist besonders dadurch charakteristisch, dass sie mit derjenigen Grenze zusammenfällt, bei welcher das Säureanhydrid nach den Versuchen über Gasspannung und anderen Beobachtungen aufhört, innerhalb der Flüssigkeit zu existiren.

Aber kehren wir zu den Cyanüren zurück. Die Theorie giebt an, dass die Vertretung der Chlorwasserstoffs. durch Cyanwasserstoffs. in dem Chlorquecksilber noch

* Verf. versteht hier unter „nicht mit Wasser verbundener Säure“ die Wasserstoffsäurenanhydride und die normalen Sauerstoffsäuren (die sogen. Hydrate), wie $NΘ_6H$, SO_4H, $C_4H_4O_4$, etc., im Gegensatze zu den Verbindungen, welche dieselben mit einer bestimmten Anzahl Wassermolekülen eingehen. Ebenso die normalen Alkalien KHO_2, im Gegensatze zu $KHO_2 + 4HO$; $BaHO_2$, im Gegensatze zu $BaHO_2 + 9HO$. Diese Erklärung ist zu Vermeidung von Missverständnissen nöthig.

glatter von Statten gehen muss, wenn man statt freier Cyanwasserstoffs. ein alkalisches Cyanür anwendet. In der That hat man unter dieser Bedingung die Differenz der Neutralisationswärmen der beiden Säuren durch das Alkali. Der Versuch ergiebt:

$$\left.\begin{array}{ll} KCy\ (1\ Aeq. = 8\ Lit.) + HgCl\ (1\ Aeq. = 4\ Lit.) & +16{,}7 \\ KCl\ (1\ Aeq. = 8\ Lit.) + HgCy\ (1\ Aeq. = 4\ Lit.) & +\ 0{,}0 \end{array}\right\}$$
$$(N-N_1)-(N'-N'_1) = (13{,}6-3{,}0)-(0{,}5-15{,}5) = +16{,}6.$$

Dies ist einer der bezeichnendsten Fälle, wo die vorausgesetzte Thermoneutralität der Salzlösungen nicht Statt hat. Die Uebereinstimmung der Rechnung, angestellt auf Grund der Annahme einer totalen Umsetzung zu Cyanquecksilber und Chlorkalium, mit dem Versuche ist vollständig. Sie präjudicirt übrigens nichts in Bezug auf die reciproke Einwirkung der letzten beiden Salze in Lösung.

Eine reciproke Reaction der letzteren Art ist leicht zwischen gelöstem Cyankalium und festem Jodquecksilber herzustellen:

$$\begin{array}{lr} HgJ\ \text{fest} + KCy\ (1\ Aeq. = 16\ Lit.) & +4{,}7 \\ +\ 2KCy & +4{,}7 \\ \hline \text{Totale Lösung} & +9{,}4. \end{array}$$

Die Lösung des festen Körpers findet unter diesen Umständen unter einer beträchtlichen Wärmeentwicklung Statt wegen der Bildung von Doppelsalzen. Letztere wird noch klarer durch folgenden Versuch dargethan.

$HgCy$ (1 Aeq. = 16 Lit.) + KCy (1 Aeq. = 4 Lit.) entwickelt + 5,8.

Wenn verdünnte Chlorwasserstoffsäure auf diese Flüssigkeit einwirkt, so trennt sie die Componenten unter Reproduction von Chlorkalium und Cyanwasserstoffsäure.

$$\begin{array}{lr} \text{Vorige Flüssigkeit} + HCl\ (1\ Aeq. = 2\ Lit.) & +5{,}2 \\ +\ 2HCl & +0{,}0 \end{array}$$

Nun aber ergiebt die Rechnung für die Verbindung der Chlorwasserstoffsäure mit Kali 3,0 + 5,8 + 5,2 = 14,0, eine Grösse, welche sich nicht beträchtlich von dem wahren Werthe 13,6 für verdünnte Flüssigkeiten entfernt.

Vf. hat ferner einige Versuche über das Cyansilber ausgeführt:

$$\begin{array}{lr} NO_6Ag\ (1\ Aeq. = 16\ Lit.) + HCy\ (1\ Aeq. = 4\ Lit.) & +15{,}72 \\ HCy\ \text{gelöst} + AgO = AgCy\ \text{niedergeschlagen, entw.} & +20{,}9 \\ NO_6Ag\ (1\ Aeq. = 16\ Lit.) + KCy\ (1\ Aeq. = 4\ Lit.) & +26{,}57 \\ HCy\ \text{gelöst} + AgO = AgCy\ \text{niedergeschlagen, entw.} & +20{,}9. \end{array}$$

Hieraus berechnet sich

$$\begin{array}{lr} HCy\ \text{flüssig} + AgO\ \text{(niedergeschlagen)} = AgCy + HO\ \text{(flüssig)} & +21{,}3 \\ HCy\ \text{Gas} + AgO\ \text{"} = AgCy + HO\ \text{"} & +27{,}0 \\ HCy\ \text{Gas} + AgO\ \text{"} = AgCy + HO\ \text{Gas} & +22{,}2. \end{array}$$

Der letztere Werth ist nur angenähert wegen der physikalischen Aenderungen des Silberoxydes und des Cyansilbers.

Diese Resultate erklären, weshalb die Cyanwasserstoffsäure die mit dem Silberoxyde verbundene Salpetersäure verdrängt und weshalb das Cyansilber der Einwirkung der Salpetersäure widersteht. Das Cyansilber löst sich, wie bekannt, in Cyankalium unter Bildung eines Doppelsalzes. Die Reaction entwickelt nahezu dieselbe Wärmemenge, wie die des Cyanquecksilbers, ungeachtet des festen Zustandes des Cyansilbers:

$$KCy\ (1\ Aeq. = 4\ Lit.) + AgCy\ \text{(niedergeschlagen)} + \text{Wasser}\ (20\ Lit.) \quad +5.6.$$

Dies ist ein neues Beispiel der Lösung eines Niederschlages unter Entwickelung von Wärme in Folge der Bildung eines Doppelsalzes. Diese Bildung bestimmt den Verlauf der Erscheinung, unabhängig von der Löslichkeit oder Unlöslichkeit des ur-

sprünglichen Metallcyanürs (Quecksilber oder Silber), weil das Doppelsalz unter Entwickelung von Wärme entsteht und weil es innerhalb des Lösungsmittels beständig ist. (C. r. 77. 388.)

Kleine Mittheilungen.

Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilinroths, von Ferd. Springmühl. (Fortsetzung). Unter 25 von dem Vf. untersuchten, mit Arsensäure dargestellten Fuchsinproben, aus verschiedenen deutschen, französischen und englischen Fabriken bezogen, war eine einzige arsenfrei, d. h. bei einer einzigen konnte im Marsh'schen Apparate kein Arsen nachgewiesen werden. Es ist daher fast fraglich, ob diese eine Probe wirklich mit Arsensäure bereitet wurde. Es ist wohl nicht zu verwundern, dass alle Fuchsinproben durch eine so empfindliche Probe noch Arsen nachweisbar enthalten, denn nach einigen Angaben soll ein Gehalt von $\frac{1}{2{,}000{,}000}$ Arsen in einer Lösung noch nachweisbar sein. Dass also bei der grossen Menge Arsens, welches aus der Rohschmelze des Fuchsins entfernt werden muss, selbst bei der sorgfältigsten Reinigung eine so geringe Menge zurückbleibt, ist selbstverständlich. Unter den Arsenspiegeln, welche aus verschiedenen Proben Fuchsin erzeugt werden, sieht man jedoch bei Vergleichung sehr bald bedeutende Unterschiede in Betreff ihrer Dichtigkeit. Während einige Proben nur einen schwachen Anflug im Rohre oder an der Porcellanschale erkennen lassen, geben andere sofort einen tiefschwarzen glänzenden Beschlag, so dass man schon durch diese qualitative Probe einen Ueberblick über die Menge des vorhandenen Arsens bekommen kann. In den meisten Fuchsinsorten lässt sich auch das Arsen durch minder genaue Proben sofort deutlich nachweisen. Ein blanker Kupferstreifen in die angesäuerten Lösungen gestellt, gab mit wenigen Ausnahmen bei allen Proben einen grauen oder schwärzlichen Niederschlag von Arsen. Der Praktiker wird meistens die Marsh'sche Probe anwenden, wenn überhaupt eine qualitative Nachweisung erforderlich ist. Man kann immer die Anwesenheit von Arsen ohne Probe voraussetzen, wenn Arsensäure zur Bereitung des fraglichen Roths angewendet wurde. (In zweifelhaften Fällen giebt die Untersuchung über diese Methode sofort Aufschluss.)

Die quantitative Bestimmung des Arsens kann in verschiedener Weise vorgenommen werden, doch giebt das Glühen des fraglichen Fuchsins mit Salpeter und kohlensaurem Natron, wodurch der Farbstoff grösstentheils verflüchtigt und die etwa vorhandene arsenige Säure in Arsensäure übergeführt wird, stets das genaueste Resultat, wenn man nachher in gewöhnlicher Weise die Arsensäure mit Blei oder als arsensaure Ammon-Magnesia aus der wässrigen Lösung fällt. Direct aus der Lösung des Fuchsins die Arsensäure zu fällen, ist nicht möglich, da beim Alkalischwerden der Lösung mit dem Arsen auch ein Theil des Rosanilins herausfällt. Die Bestimmung des Arsens aus dem Fuchsin, als metallisches Arsen, ist sehr ungenau und giebt falsche Resultate. Vf. hat bei seinen Untersuchungen das Arsen nach Oxydation der arsenigen Säure als arsensaures Uranoxyd oder als arsensaure Ammon-Magnesia bestimmt. (Erstere Methode giebt besser übereinstimmende Resultate.) Dass man ebenso andere, zur Bestimmung der Arsensäure übliche Methoden anwenden kann, ist klar. Demjenigen, der viele Untersuchungen zu machen hat, kann eine Vergleichung der durch den Marsh'schen Apparat erhaltenen Arsenspiegel in gleich weiten Glasröhren einen ungefähren Ueberblick über den Arsengehalt eines Fuchsins geben, wenn er im Entwickelungsgefässe stets gleiche Mengen Flüssigkeit und Fuchsin anwendet. Wie schon erwähnt, war unter den 25 Proben nur eine arsenfrei. Die Bestimmung des Arsens in den übrigen Proben gelang nur bei 14 derselben, während die übrigen 10 unwägbare Mengen enthielten. Bei einigen wurde jedoch ein sehr hoher Arsengehalt gefunden und unter den 14 waren 12—13 als unbrauchbar zur Verwendung in Liqueurfabriken, Conditoreien etc. zu bezeichnen.

Nr. 1	6,5 p. c.	Nr. 8	2,05 p. c.
Nr. 2	5,9 „	Nr. 9	2,0 „
Nr. 3	5,9 „	Nr. 10	1,7 „
Nr. 4	5,1 „	Nr. 11	0,9 „
Nr. 5	4,3 „	Nr. 12	0,6 „
Nr. 6	4,0 „	Nr. 13	0,6 „
Nr. 7	3,3 „	Nr. 14	0,25 „

Man ersieht aus den Resultaten, wie bedeutend der Arsengehalt des Anilinroths schwanken kann und welche bedenkliche Höhe er erreicht. Es war dem Vf. interessant zu sehen, inwiefern wohl bei der Anwendung solcher Fuchsinsorten, welche so grosse Mengen Arsen enthalten, die mit dieser gefärbte Faser als gesundheitsgefährlich betrachtet werden kann. Man hat hierbei Mehreres zu berücksichtigen und kann ziemlich genau die auf einer bestimmten Fläche fest haftenden Arsen-

mengen bestimmen. Schon die geringe Menge von Fuchsin, welche zum Färben einer grossen Menge Wolle oder Seide erforderlich erscheint, lässt erwarten, dass selbst bei einem Arsengehalte von 6 p. c. eine Fläche von z. B. einem Quadratfuss Grösse nur wenig Arsen enthalten würde, und das Experiment bestätigt, ja übertrifft unsere Erwartungen und constatirt, dass die Aengstlichkeit in Betreff des arsenhaltigen Fuchsins, wenn dasselbe zum Färben der Faser angewendet wird, unbegründet ist. In einem Becherglase wurde 0,1 Grm. Fuchsin in heissem Wasser aufgelöst, und zwar das Fuchsin Nr. 1 mit 6,5 p. c. Arsengehalt. Das Farbbad enthielt also 0,0065 Grm. Arsen. In diesem wurde ein Quadratfuss reiner Wolle bei einer Temperatur von 70°C. ausgefärbt, alsdann in ein zweites Becherglas mit reinem Wasser gebracht, gut abgespült und in einem drtten Becherglase mit reinem Wasser einige Zeit umherbewegt, darauf abgerungen, so dass das ablaufende Wasser in das vorletzte Becherglas lief, aufgefangen und so getrocknet, kurz, genau so verfahren, wie der Färber beim Färben der Wolle mit Fuchsin verfährt. Vf. wusste nun, dass alle Farb- und Waschbäder zusammen und die gefärbte Wolle 6,5 Mgrm. Arsen enthielten und es war zu constatiren, wo dieses Arsen grösstentheils zurückgeblieben war. Es wurden die einzelnen Bäder auf ihren Arsengehalt geprüft, wobei allerdings zu bemerken ist, dass die Analyse des äusserst geringen Arsengehaltes wegen nicht sehr genau ausfallen konnte.

Es fanden sich:

1. im Farbbade	circa 5,1 Mgrm.
2. im ersten Waschwasser	circa 1,0 „

3. im zweiten Waschwasser konnte die Menge nicht bestimmt werden. Es berechnet sich für das letzte Waschwasser der gefärbten Wolle aus den obigen Analysen ein Gehalt von 0,0005 Arsen. Es wurde nun mit beiden die Marsh'sche Probe angestellt und es stellte sich für beide ein Gehalt an Arsen heraus; das Wasser schien jedoch nach dem entstehenden Beschlage mehr zu enthalten, als die Wolle. Nehmen wir an, dass die Wolle 0,0002 und das Wasser 0,0003 enthält, so erkennt Jeder, dass ein solcher Arsengehalt weder der Gesundheit, noch irgend welcher Verwendung nachtheilig sein kann, dass mit voller Sicherheit aber eine Wirkung auf die Haut als irrthümlich bezeichnet werden muss, wenn man bedenkt, dass ein Quadratzoll Wolle kaum 2 Millionstel Theile eines Gramms an Arsen enthalten kann. Der eben beschriebene Versuch wurde mehrmals wiederholt u. die Analyse bestätigt, obgleich die Resultate stets um einige Zehntel Milligramme schwankten. Dass so wenig Arsen mit auf die Faser übergeht, ist eigentlich leicht einzusehen und fast selbstverständlich. Denn 1. ist die geringe Menge des Farbstoffes, welche zum Färben einer grossen Menge Wolle gebraucht wird, in so viel Wasser gelöst, dass von den Spuren des Giftes verhältnissmässig wenige Theile überhaupt mit der Faser in Berührung kommen; 2. hebt man doch nur einen kleinen Theil der verdünnten Farblösung mit der Wolle aus dem Bade heraus und dieser kleine Theil Flüssigkeit wird durch die grosse Masse des nachher angewendeten Waschwassers wieder verdünnt und fortgespült. Wenn der Arsengehalt des Fuchsins gering ist, so lässt sich auf einem kleinen Theile der Faser überhaupt Arsen nicht mehr nachweisen. Mit den Proben Nr. 5, 6, 7 u. 8 gefärbte Wolle, welche nachher gut gespült wurde, erzeugte Vf. im Arsenapparate keinen Anflug mehr.

(Fortsetzung folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 44. **Chemisches Central-Blatt.** 29. October 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. Ditte, *Darstellung einiger krystallisirter Borate auf trocknem Wege.* Wenn man Borsäure mit einem metallischen Oxyde oder einem Carbonate erhitzt, so erhält man im Allgemeinen glasartige Massen, welche mehr oder weniger durchscheinend sind und zugleich die Säure und Base enthalten; allein es sind keine bestimmten Verbindungen; ihre Zusammensetzung hängt von den relativen Mengen der angewandten Substanzen ab und ihre Schmelzbarkeit variirt mit der Menge Borsäure, welche sie enthalten. Wenn man versucht, krystallinische Borate zu erzeugen, so liegt die erste Schwierigkeit, der man begegnet, in der grossen Schmelzbarkeit dieser Körper. Unter den Bedingungen, die man gewöhnlich zur Erzeugung von Krystallen auf trocknem Wege anwendet, erhält man meistentheils durchscheinende glasige Massen ohne Andeutung von Krystallisation. Vf. hat diese Schwierigkeit vermieden, indem er bei sehr niedriger Temperatur operirte. Er bediente sich als Lösungsmittel eines Gemenges aus gleichen Aequivalenten alkalischer Chlorüre, welches bei dunkler Rothglühhitze schmilzt, und führte in dieses die amorphen Borate oder die Elemente, aus denen sie entstehen, ein. Die Schmelzung geschieht in einem Platintiegel, dessen Boden man stärker erhitzt als den oberen Theil. Unter solchen Umständen löst sich ein Theil des Borates in der schmelzenden Masse am Boden des Tiegels und krystallisirt darauf in den oberen kälteren Theilen; die Krystalle vereinigen sich am Rande des Tiegels, wo die Temperatur kaum noch der Schmelztemperatur der Chlorüre entspricht. Hier bilden sie, mit etwas vom geschmolzenen Lösungsmittel vermischt, eine Art Wulst, welcher immer stärker und stärker wird. Derselbe lässt sich leicht von dem erkalteten Tiegel trennen; man behandelt die Masse mit siedendem Wasser, welches die Chlorüre löst und die Krystalle in reinem Zustande zurücklässt. Auf diese Weise wurden verschiedene Verbindungen von Borsäure mit Kalk und Strontian erhalten. (C. r. **77**. 783.)

E. Divers reclamirt die *Priorität* in Bezug auf die Mittheilungen Raoult's über die Einwirkung von *Ammoniak auf salpeters. Ammoniak* (C.-Bl. 1873. 465). (C. r. **77**. 788.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

H. Gal, Ueber die *Tribromessigsäure.* Diese Säure, welche Vf. schon im J. 1863 (C.-Bl. 1863. 681) auf etwas umständlichem Wege erhalten hat, gewann er jetzt leichter durch Oxydation des Bromalhydrates mittels rauchender Salpetersäure nach dem von Clermont zur Darstellung der Trichloressigsäure angewendeten Verfahren. Bromalhydrat löst sich in rauchender Salpetersäure unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung. Wenn die Lösung vollendet ist, erhält man beim Erwärmen reichliche Mengen rother Dämpfe; man muss bald die Wärmequelle entfernen, damit die Reaction nicht zu heftig wird. Hat diese Ent-

wickelung aufgehört, so erstarrt das Ganze nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle lässt man abtropfen, löst sie in kaltem Wasser und erhält dann durch langsame Verdunstung die Säure in reinem Zustande. Sie bildet schiefe rhombische Prismen von beträchtlicher Grösse, ist nicht zerfliesslich und lässt sich an freier Luft aufbewahren. Die Säure ätherificirt sich mit der grössten Leichtigkeit; sie zersetzt sich mit Alkalien und giebt damit Bromoform und kohlens. Salz nach

$$C_4HBr_3O_4 + 2(MO,HO) = C_2HBr_3 + 2(MO,CO_2) + 2HO.$$

Diese Reaction ist ganz der der Trichloressigsäure analog. Die Tribromessigsäure ist eine sehr starke Säure; im trocknen Zustande kann man sie indess ungefährdet mit den Fingern berühren. Feucht verursacht sie ein starkes Brennen und greift die Haut heftig an. Ihre Salze sind leicht krystallisirbar. Von dem Barytsalze erhielt Vf. Krystalle von mehreren Centimtrn. Länge und das Kupfersalz gewann er in grossen Prismen, welche isomorph mit dem essigs. Kupfer zu sein schienen. (C. r. **77**. 786.)

A. Cahours, Ueber neue *Derivate des Propyls* (Forts. von C.-Bl. 1873. 482). *Oxals.-Propyläther.* Wenn man wasserfreien Propylalkohol mit getrockneter Oxalsäure entweder allein oder unter Zusatz von ein Drittel Schwefelsäure destillirt, so condensirt sich in der Vorlage eine farblose klare Flüssigkeit, welche durch Wasser in zwei Schichten getrennt wird. Die obere Schicht, welche etwas leichter als Wasser ist, wird mit einer Lösung von kohlens. Natron, darauf mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet. Wenn man sie hiernach destillirt, so beginnt sie bei 85° zu sieden; allein das Thermometer steigt rasch und der grösste Theil geht zwischen 205 und 215° über. Diese letztere Portion giebt von Neuem rectificirt, eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche, welcher an Oxalsäureäther erinnert; ihre Dichte ist gleich 1,018 bei 22°. Diese Verbindung, welche die Zusammensetzung des Oxalsäurepropyläthers besitzt, entspricht der Formel $C_4O_6(C_6H_7O)_2 = C_{16}H_{14}O_8$, siedet regelmässig zwischen 209 und 211° und wird durch eine wässrige Lösung von Ammoniak rasch in Oxamid umgewandelt. Wenn man sie mit einer alkoholischen Ammoniaklösung behandelt und dabei einen Ueberschuss vermeidet, so trübt sich die Flüssigkeit nicht und hinterlässt beim Abdampfen eine schön krystallisirende Substanz, welche dem Oxamethan entspricht. — *Oxalsäurepropyläther.* Natrium wirkt auf diesen beim Erwärmen ebenso ein wie auf den Oxalsäureäthyläther. Man beobachtet dieselben Eigenschaften und der Verlauf der Reaction ist genau derselbe. Das Product der Reaction, mit Wasser behandelt, scheidet eine ätherische Flüssigkeit ab, welche, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, zum grössten Theile zwischen 150 u. 165° überdestillirt. Dieses Product giebt bei wiederholter Rectification schliesslich eine zwischen 156 und 160° siedende Flüssigkeit, deren Dichte gleich 0,968 bei 22° ist. Sie ist farblos, von angenehmem Geruche, spaltet sich, mit conc. Kalilösung gekocht, unter Regeneration von Propylalkohol und geht, mit einer wässrigen Ammoniaklösung behandelt, langsam bei gewöhnlicher Temperatur in Propylurethan über, welches sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in Form prächtiger Prismen abscheidet. Rascher geht diese Umsetzung mit einer alkoholischen Lösung von Statten. Die Formel des Oxals.-Propyläthers ist $C_2O_4(C_6H_7O)_2$. — *Salicylsäurepropyläther*, $C_{14}H_5O_5.C_6H_7O$. Diese Verbindung erhält man, wenn man ein Gemenge von Propylalkohol, Salicylsäure und conc. Schwefelsäure ungefähr in dem Verhältnisse von 2:2:1 destillirt. Das Destillationsproduct scheidet bei der Behandlung mit Wasser ein Oel ab, welches auf der Oberfläche schwimmt. Man reinigt dasselbe durch Waschen mit einer Lösung von kohlens. Natron, wäscht mit destillirtem Wasser, digerirt einige Stunden lang über Chlorcalcium und rectificirt. Das Sieden der Flüssigkeit beginnt bei 85°. Darauf steigt das Thermometer langsam bis 92° und dann rasch auf 230 u. 240°, wo ungefähr zwei Drittel der Gesammtmenge übergehen. Eine neue Destillation liefert den Aether im reinen Zustande. Er bildet dann eine farblose, sehr stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem, an den des Salicylsäuremethyläthers erinnerndem Geruche; seine Dichte ist 1,021 bei 21°; er siedet zwischen 238 und 240°, schmeckt brennend und aromatisch, ist wenig löslich in Wasser, dem er gleichwohl seinen Geruch mittheilt und löst sich unter allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Wie seine niedrigeren Homologen (der Methyl- und Aethyläther) vereinigt sich der Salicylsäurepropyläther ebenfalls mit Alkalien und giebt krystallisirbare Verbindungen. Mit Baryt destillirt, spaltet er sich in Kohlensäure und in Propylphenol, über welches sogleich berichtet werden soll. Chlor und Brom wirken auf den Aether energisch ein und geben sehr gut krystallisirbare Substitutionsproducte. Rauchende Salpeters. in geringen Mengen unter Abkühlung zugesetzt, verwandelt den Aether in den Nitrosalicylsäurepropyläther, welcher durch Wasser in Form eines gelben schweren Oeles abgeschieden wird. Wendet man die Säure im Ueberschusse an und erhitzt zum Sieden, so erhält man eine schöne Krystallisation von Pikrinsäure; mit wässrigem Ammoniak endlich verwandelt sich der Aether in Salicylamid. — *Propylphenol*, $C_{12}H_5(C_6H_7)O_2$. Wie erwähnt, erhält man diese Verbindung durch Destillation von Salicylsäurepropyläther mit wasserfreiem Baryt, welcher sich dabei in kohlens. Baryt verwandelt. Sie lässt sich aber noch leichter und auf ökonomischere Weise dadurch gewinnen, dass man in einem geschlossenen Gefässe Propyljodür mit einer alkoholischen Lösung von Phenolkalium auf 100—110° erhitzt. Die Reaction

ist nach einigen Stunden beendigt. Den Inhalt der Röhren wäscht man mit Wasser, wodurch ein Oel abgeschieden wird, das nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification eine zwischen 190 und 191° siedende farblose, sehr bewegliche, angenehm und ähnlich wie Aethylphenol riechende Flüssigkeit bildet; Dichte gleich 0,968 bei 20°; Brom greift die Verbindung heftig an und giebt, im Ueberschusse angewendet, ein farbloses, in schönen weissen Nadeln krystallisirendes Product. Rauchende Salpetersäure wirkt ebenfalls energisch ein. Setzt man sie dem Propylphenol tropfenweise zu, so färbt sich die Flüssigkeit unter starkem Zischen rothbraun, während sich zugleich ein wenig oberhalb der Flüssigkeit an der Wand des Gefässes eine dünne, schön indigblau gefärbte Schicht bildet. Fährt man mit dem Zusatze der Salpetersäure allmälig fort, so kommt bald ein Augenblick, wo die Reaction aufhört. Nach dem Zusatze von Wasser scheidet sich ein rothbraunes Oel ab, welches schwerer als Wasser ist. Wenn man, anstatt bei dem genannten Punkte aufzuhören, noch mehr Säure hinzusetzt und erhitzt, bis gar keine Einwirkung mehr stattfindet, so entsteht ein anderes Product, welches durch Wasser in Form einer öligen hellgelben Schicht abgeschieden wird. Conc. Schwefels. löst das Propylphenol ähnlich wie die Homologen desselben und giebt damit eine Sulphosäure. — *Salpetrigsäure-Propyläther*, $C_3H_7O_2.NO_2$. Leitet man in Propylalkohol unter Abkühlung einen Strom salpetriger Säure, den man durch Einwirkung von Stärkemehl auf Salpetersäure erzeugt, so findet augenblickliche Reaction Statt. Unterbricht man den Strom, sobald das Gas anscheinend nicht mehr absorbirt wird und fügt der stark sauren Lösung Wasser hinzu, so trennt sich ein aufschwimmendes Oel ab, welches man zuerst mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlens. Natron, dann wieder mit reinem Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet. Wird es hierauf rectificirt, so beginnt bei 40° das Sieden, worauf das Thermometer langsam bis 50° steigt. Zwischen diesen beiden Grenzen wurde ein ziemlich beträchtlicher Theil des Productes aufgefangen; hierauf steigt die Temperatur rasch bis 100° und hält sich einige Zeit auf 105—112°; zuletzt bleibt in der Retorte nur noch eine geringe Menge Flüssigkeit zurück. Das flüchtigere Product, neun Rectificationen unterworfen, siedet constant zwischen 43 und 46°. Es ist das wirkliche Homologe des Salpetrigsäureäthyläthers, dem es in seinen Eigenschaften auch sehr nahe steht, und das Isomere des Nitropropans. Der Aether ist farblos, sehr beweglich, brennt mit gelblicher Flamme und sein Geruch erinnert stark an den der Reinetten. Dichte 0,935 bei 21°. Das weniger flüchtige Product siedet nach wiederholter Rectification zwischen 108 und 110°. Vf. hat keine Analyse von diesem Körper ausgeführt, der wohl der Salpetersäurepropyläther entsprechen mag. (C. r. **77**. 745.)

Lorin, Einwirkung der Oxalsäure auf mehratomige Alkohole. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **20**. 241.)

Reihe der aromatischen Körper.

J. Riban, Ueber das *Chlorhydrat des Terebens* und die *isomeren Verbindungen* von der Formel $\Theta_{10}H_{16}$,HCl. In einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1873. 321) hat Vf. Mittheilungen über das Tereben und dessen Eigenschaften gemacht. Er beschreibt jetzt zunächst das Verfahren, das Chlorhydrat von der Formel $\Theta_{10}H_{16}$,HCl zu erhalten. Ein langsamer Strom von trocknem Chlorwasserstoffgase wurde über durch Wasser abgekühltes Tereben geleitet, wobei die Erwärmung ausserordentlich schwach war. Der Kohlenwasserstoff verwandelte sich alsbald in eine krystallinische Masse von Chlorhydrat. Man trennte die Krystalle von der Flüssigkeit durch Abtropfen, behandelte letztere von Neuem mit Salzs. und erhielt eine neue Menge von Krystallen. Durch Abkühlung auf 15° und Compression innerhalb der Kältemischung wurden noch die letzten Portionen des in der Lösung befindlichen Chlorhydrates erhalten. Zuletzt bleibt eine geringe Menge Flüssigkeit übrig, welche durch weitere Behandlung mit Chlorwasserstoff nicht mehr krystallisirt. Die Krystalle sind im reinen Zustande weiss, zerreiblich und pulverisirbar und unterscheiden sich hierdurch von dem isomeren Terebenthenchlorhydrat, welches weich und wachsartig ist; sie enthalten 17—18 p. c. Chlor (ber. 20,57). Als Vf. nach den Ursachen dieser Differenz forschte, welche nicht auf Beimengungen von Unreinigkeiten zurückzuführen war, beobachtete er eine der merkwürdigsten Eigenschaften des Terebenchlorhydrates, nämlich seine Dissociation bei gewöhnlicher Temperatur in Camphen und Chlorwasserstoff und seine rasche Zersetzung in diesen beiden Verbindungen durch die Einwirkung von kaltem Wasser. Die Darstellung reinen Chlorhydrates gelingt deshalb nur unter Anwendung ganz besonderer Vorsichtsmaassregeln. Das Rohproduct wird in absolutem Alkohol bei einer Temperatur, die 55—60° nicht übersteigen darf, gelöst; beim Abkühlen scheiden sich dann breite durchsichtige Blätter von Chlorhydrat ab, deren Gehalt an Chlor etwas zu niedrig ist und welche nach dem Abpressen des Alkohols in trockner und kalter Luft der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas ausgesetzt werden. Man schmilzt den Körper in einer Atmosphäre dieses Gases bei 130° und lässt ihn langsam in demselben Gase erkalten. Die Resultate sind befriedigend, allein es bilden sich dabei immer flüssige Verbindungen, welche den Körper

verunreinigen. Eine Sublimation bei 150° in einem Chlorwasserstoffstrome ist weniger vortheilhaft, da bei dieser Temperatur das Chlorhydrat sich selbst in einer Chlorwasserstoffgasatmosphäre zersetzt und das dabei frei werdende Camphen bei der Sublimation in den kälteren Theilen des Apparates sich wieder, aber unvollständig, mit Chlorwasserstoff verbindet. Die Sublimation in Chlorwasserstoff bei niedrigerer Temperatur giebt die zufriedenstellendsten Resultate. Man bringt die Substanz in einen geräumigen Ballon, dessen Luft durch trocknes Chlorwasserstoffgas verdrängt ist, schliesst das Gefäss durch Zuschmelzen, setzt es in ein Sandbad und erhitzt das Ganze durch ein Wasserbad; die Temperatur steigt unter solchen Umständen nicht über 60 und 70° und nach einiger Zeit findet man den Körper in den oberen Theilen sublimirt, entweder in Form von Rinden oder federförmigen Krystallen. Das reine Terebenchlorhydrat ist vollkommen inactiv auf das polarisirte Licht; es bildet federförmige Krystalle mit campherartigem Geruche und hat die obige Zusammensetzung. Es schmilzt bei 125° und wird durch Wasser rasch zersetzt. Wäscht man es mit Wasser aus, so geht der grösste Theil der Salzsäure in das Waschwasser über und der Rückstand, welcher äusserlich gar keine Veränderung zeigt, ist der grössten Menge nach nichts Anderes als der krystallisirte Kohlenwasserstoff $\Theta_{10}H_{16}$, welchen Vf. β-Camphen nennt, mit geringen Beimengungen von unverändertem Chlorhydrate. Hieraus ergiebt sich, dass das Chlorhydrat nicht wieder das ursprüngliche Tereben, sondern ein krystallisirtes Camphen liefert (gerade so, wie sich das Terebenthenchlorhydrat durch Einwirkung von Kaliumstearat oder Benzoat nicht wieder zum ursprünglichen Terebenthen, sondern zu einem activen oder inactiven Camphen regenerirt). Bei 100° erfolgt die Zersetzung durch Wasser rasch und vollständig, doch erhält man dabei nur einen flüssigen Körper, welchen Vf. noch nicht genauer untersucht hat. Das Terebenchlorhydrat löst sich in absolutem warmen Alkohol und scheidet sich, wenn die Temperatur 55—60° nicht übersteigt, in Form von schönen durchsichtigen Blättern aus, welche nicht selten 1 Cmtr. Seitenlänge besitzen; doch enthält dieses Product, wie schon oben erwähnt, nur 17—18 p. c. Chlor. Es dissociirt sich also in der alkoholischen Lösung, welche deshalb auch stark sauer erscheint. Mit siedendem Alkohol von 75—80° behandelt, wird das Chlorhydrat rasch zersetzt; nach vollständiger Sublimation der Chlorwasserstoffsäure erhält man eine flüchtige Flüssigkeit, welche eine ähnliche Zusammensetzung zu haben scheint, wie das Terpinol, und welche der Aether eines Camphen oder Terebenhydrates sein könnte. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff regenerirt diese Flüssigkeit nicht wieder krystallisirtes Chlorhydrat.

Unter den zahlreichen Körpern von der Formel $\Theta_{10}H_{16},HCl$ kennt man bis jetzt das Terebenthenchlorhydrat, welches man durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Terpentinöl erhält, ferner die Chlorhydrate des activen und inactiven Camphens, sowie den Chlorwasserstoffäther des natürlichen oder künstlichen Borneols, und endlich das Terebenchlorhydrat, welches soeben beschrieben ist. Die Isomerie des letzteren ist nicht zweifelhaft. Vf. hat versucht, durch Einwirkung von Wasser auf die übrigen Chlorhydrate auch deren Isomerie darzuthun und dadurch bis jetzt folgende Resultate erhalten: Das Terebenthenchlorhydrat wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt und giebt bei 100° nur Spuren von Chlorwasserstoff an Wasser ab. Die Chlorhydrate des Camphens werden durch kaltes, sowie durch siedendes Wasser unter Regenerirung von ursprünglichem krystallisirten Camphen langsam zersetzt, woraus sich unzweifelhaft ergiebt, dass dieser Kohlenwasserstoff nicht als die Basis des Terebenthenchlorhydrates anzusehen ist. Die Chlorwasserstoffäther der beiden Borneole erleiden unter denselben Bedingungen eine analoge Zersetzung, aber weniger bedeutend. Das Terebenchlorhydrat endlich dissociirt sich, wie gezeigt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt sich rascher als alle übrigen durch die Einwirkung von kaltem Wasser und liefert mit Wasser von 100° nur flüssige Verbindungen. Durch Behandlung sämmtlicher Chlorhydrate mit der 25fachen Menge Wasser bei 100° erhielt Vf. Resultate, aus denen er Curven construirte und so die Zersetzung der betreffenden Körper als eine Function der Zeit darstellte; hieraus ergiebt sich ebenfalls die Isomerie dieser Verbindungen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **20.** 244.)

H. Hübner und **H. Retschy**, Ueber eine *Base aus Nitrobenzanilid*. Durch Nitrirung und Amidirung von Benzanilin haben die Vff. gelegentlich ihrer Untersuchung über das Amidobenzol (C.-Bl. 1873. 569) eine Base von der Formel $\Theta_{13}H_{10}N_2$ erhalten, über welche sie jetzt Näheres mittheilen. Behandelt man Nitrobenzanilid mit Zinn und Salzsäure, so entsteht zunächst das bereits früher beschriebene *monobenzoylirte Diamidobenzol*, $\Theta_6H_4.NH_2.NH.\Theta_6H_5.\Theta\Theta$. Diese Verbindung liefert nach längerer Einwirkung von frei werdendem Wasserstoffe (aus Zinn und Salzsäure) die gewünschte Base. Das Zinndoppelsalz derselben krystallisirt in kleinen, fast farblosen Nadeln. Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung desselben scheidet nach dem Abdampfen das salzsaure Salz, $\Theta_{13}H_{10}N_2.HCl$, in feinen farblosen Nadeln aus. Dieses Salz lässt sich nur aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren, da es sonst Salzsäure abgiebt. Die freie Base bildet, aus der Lösung ihrer Salze mit Ammoniak abgeschieden, farblose kurze Nadeln. Sie ist in Wasser fast unlöslich, wenig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird sie in glänzenden, durchsichtigen, rhombischen Tafeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt

liegt über 240°. Das Platindoppelsalz, $(\mathrm{C_{13}H_{10}N_2})_2(HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe Nädelchen. Das salpeters. Salz, $\mathrm{C_{13}H_{10}N_2.NHO}$, besteht aus durchsichtigen farblosen Nadeln. Das schwefelsaure Salz, $(\mathrm{C_{13}H_{10}N_2})_2H_2SO_4$, krystallisirt in schönen farblosen Nadeln, die sich meist zu Büscheln vereinigen. Schliesslich sei noch erwähnt, dass es gelungen ist, die freie Base zu nitriren. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1128.)

Jul. Beckmann, Ueber einige *Derivate des Benzophenons*. Vf. behandelte, wie Städel (C.-Bl. 1872. 293) Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure, wobei er ausser der *Benzophenonsulphosäure* auch noch einen in Alkohol löslichen, in Aether und Chloroform leicht löslichen und daraus in Nadeln oder Prismen krystallisirenden Körper von dem Schmelzp. 186—187° erhielt. Die empirische Formel desselben ist $\mathrm{C_{13}H_8SO_3}$. — Durch Behandlung des benzophenondisulphosauren Natriums mit Phosphorchlorid erhielt man ein festes Chlorid, das aus Chloroform in kleinen weissen Krystallen erhalten werden konnte, die bei 134° schmolzen. Die allerdings noch nicht genügend übereinstimmenden Analysen deuten an, dass man es mit dem Dichlorid $\mathrm{C_6H_4SO_2Cl—CO—C_6H_4SOCl}$ zu thun hat. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1112.)

C. Bedall, Ueber das *Koussin*. Dieser von Pavesi als wirksamer Bestandtheil der Koussopflanze angenommene Körper findet sich nicht nur in den Blüthen, sondern auch in den Stengeln und Blättern, wenn auch in geringerer Menge. Vf. kehrte nach den verschiedensten Versuchen und Methoden zu der Pavesi'schen Darstellungsweise zurück, die der Darstellungsweise des Santonins analog ist. Die Koussoblüthen werden durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol unter Kalkhydratzusatz erschöpft und der Rückstand mit Wasser gekocht. Sämmtliche Auszüge werden gemischt, vom Filtrat der Weingeist abdestillirt und mit Essigsäure gefällt, wobei das Koussin als weisser flockiger Niederschlag zu Boden fällt, wo es sehr bald zusammensintert und harzartig zusammenklebt. Beim Trocknen selbst in sehr gelinder Wärme wird es mehr oder weniger gelb, bei höherer Temperatur sogar leicht braun. Ein vorsichtig bereitetes und getrocknetes Präparat stellt ein in geringer Menge geruchloses, in grösseren Quantitäten jedoch eigenthümlich nach Juchten riechendes, anhaltend bitter und kratzend schmeckendes Pulver von mehr oder weniger gelblicher oder gelblich weisser Farbe dar. Unter dem Mikroskope zeigt es krystallinische Theilchen ohne bestimmte Krystallform. Es ist in Wasser nur wenig, leicht in Alkohol, Aether und reinen Alkalien löslich, ist stickstofffrei und hat die Formel $\mathrm{C_{26}H_{22}O_5}$. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **11**. No. 9 und 10.)

A. C. Oudemans jr., Ueber eine neue Harzsäure, die *Podocarpinsäure*. Dieselbe wurde aus einer harzigen Anhäufung im Holze eines alten zur Gattung Podocarpus cupressina var. imbricata gehörenden Baumes (auf Java wachsend) erhalten. Sie bildet rhombische Krystalle, die unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform u. Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Weingeist, Aether u. starker Essigsäure sind; schmilzt bei 187—188° C. und zersetzt sich erst oberhalb 330°. Das spec. Drehungsvermögen der Harzsäure ist für eine alkoholische Lösung bei 17° C. = 136°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\mathrm{C_{17}H_{22}O_3}$. Sie ist einbasisch, giebt aber doch zwei verschiedene Reihen von Metallsalzen. Es wurden ferner dargestellt: Zwei Nitroderivate, ein Sulphoderivat, ein Aethyl-, ein Acetyl- und Aethylbromderivat. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1122.)

A. C. Oudemans jr., Ueber die *Constitution der Podocarpinsäure*. Durch Destillation des Calciumsalzes der Podocarpinsäure, $\mathrm{C_{17}H_{21}CaO_3}$, erhielt Vf. folgende Körper: 1. *Parakresol.* Siedepunkt 202° C.; liess sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid in ein bei + 68° schmelzendes Benzoylderivat umwandeln. 2. *Carpen*, $\mathrm{C_9H_{14}}$, in ungefähr gleicher Menge mit Parakresol erhalten, steht den Terpenen nahe, absorbirt Sauerstoff aus der Luft und geht in einen harzigen Körper von der Formel $\mathrm{C_{18}H_{28}O_2}$ über, nach $2(\mathrm{C_9H_{14}}) + \mathrm{O_2} = \mathrm{C_{18}H_{28}O_2}$ (abweichend von dem Verhalten einiger Terpene bei der Oxydation zu Sylvinsäure u. s. w.). Das Carpen siedet bei 155—157° C. und giebt mit Brom ein Substitutionsproduct $\mathrm{C_9H_{15}Br}$. 3. *Hydrocarpol*, $\mathrm{C_{14}H_{20}O}$, das Hauptproduct der Destillation, siedet im Vacuum bei 220—230° C. und zersetzt sich bei längerem Erwärmen unter gewöhnlichem Luftdrucke in Carpen, Parakresol, Methanthrol u. wahrscheinlich auch $\mathrm{CH_4}$. 4. *Methanthrol*, $\mathrm{C_{15}H_{12}O}$, tritt in sehr geringer Menge auf; ist ein festes, bei ungefähr 122° C. schmelzendes Phenol und wahrscheinlich nur eine secundäre, bei der Zersetzung des Hydrocarpols unter dem Einflusse der Wärme entstehende Verbindung. Vf. kommt auf Grund des Verhältnisses der Podocarpinsäure und ihrer Zersetzungsproducte zur Aufstellung der Formel $\mathrm{C_6H_2\{(OH)(CO_2H)(CH_3)(C_9H_{15})}$, welche andeutet, dass die Säure eine durch $\mathrm{CH_3}$ u. $\mathrm{C_9H_{15}}$ substituirte Benzoloxycarbonsäure ist. Da das Radical, $\mathrm{C_9H_{15}}$, wahrscheinlich aromatischer Natur ist, so wird man also die Constitution der Säure auf eine der drei folgenden Formeln zurückzubringen haben, welche eine grosse Menge von Isomerien einschliessen:

I.	II.	
$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CO_2H\\OH(1)\\CH_3(4)\end{array}\right.$	$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO_2H\\OH(1)\\CH_3(4)\end{array}\right.$	$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CO_2H\\OH(1)\\OH_3(4)\end{array}\right.$
$\vert$	$\vert$	$\vert$
$C_6H_2(H_4)\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{array}\right.$	$C_6H_3(H_4)\left\{\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_5\end{array}\right.$	$C_6H_4(H_4)\{C_3H_7$

In obigen Formeln sind die Wasserstoffatome, welche der Podocarpinsäure den Charakter eines aromatischen Additionsproductes verleihen, durch (H_4) ausgedrückt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1125.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Bunge, Die *Bedeutung des Kochsalzes für den thierischen Organismus.* Vf. constatirt durch seine Versuche zunächst, dass verschiedenartig sich ernährende Thiere ein sehr verschieden grosses Bedürfniss für Kochsalz empfinden. Während die Pflanzenfresser durchgehends (man denke besonders an Ziegen und hirschartige Thiere) sehr begierig das Kochsalz aufsuchen, empfinden die meisten Fleischfresser einen entschiedenen Widerwillen gegen gesalzene Nahrung. Es bleibt diese Regel die gleiche, ob es sich um wild lebende oder gezähmte Thiere handelt. Diese Beziehung kann natürlich einen brauchbaren Fingerzeig für die Erklärung des Kochsalzbedürfnisses überhaupt geben. Wenn man die Mengen von Kochsalz vergleicht, welche Fleisch- und Pflanzenfresser schon an sich in der ungesalzenen Nahrung in sich aufzunehmen pflegen, so stellt sich heraus, dass diese Mengen ungefähr die gleichen sind, vorausgesetzt, dass man die auf die Gewichtseinheit eines Thieres in gleichen Zeiten entfallende Nahrung berechnet. Etwas Anderes stellt sich dagegen heraus, wenn man die gleiche Berechnung für Kalisalze anstellt. Von diesen Stoffen nehmen die Pflanzenfresser ungleich grössere Mengen auf, eine Behauptung, die vom Vf. durch zahlreiche Zusammenstellungen belegt wird. Der höhere Kaligehalt d. Futters könnte nun in sofern einen Einfluss auf das Kochsalzbedürfniss ausüben, als dasselbe in das Blut gelangend dem Natrium das Chlor streitig machte u. dann beide durch diese Wechselzersetzung entstehenden Salze durch die Nieren ausgeschieden würden. Die Richtigkeit dieser Deduction zu prüfen, wurden folgende Versuche unternommen. Fand wirklich eine derartige Umsetzung und in Folge dessen eine Ausscheidung von Chlorkalium Statt, so musste nach gesteigerter Zufuhr von Kalisalzen Chlor in gesteigerten Mengen im Harne ausgeschieden werden. Vf. stellte diesen Versuch an sich selber an. Die durch eine Reihe von Versuchstagen ganz gleichmässig aufgenommene Nahrung war hinsichtlich ihres Kali-, Natron- und Chlorgehalts genau bekannt. Im ersten Versuche wurden am 5. Versuchstage 18.24 Grm. Kali in der Form von neutralem phosphors. Kali aufgenommen. Im Harne wurde ausgegeben:

Versuchstag	2	3	4	5	6	7	8
Kali	2,5 Gr.	2,5 Gr.	2,6 Gr.	13,3 Gr.	4,5 Gr.	3,7 Gr.	3,7 Gr.
Natron	2,7 „	2,1 „	1,8 „	6,9 „	0,9 „	0,8 „	1,0 „
Chlor	2,6 „	2,2 „	1,0 „	5,3 „	0,8 „	0,8 „	1,2 „

Einen ganz ähnlichen Effect hatte die Aufnahme von citronensaurem Kali, von welchem eine genau ebenso viel Kali enthaltende Menge am 5. Versuchstage einer neuen Versuchsreihe eingenommen wurde. Im Harne wurde ausgegeben:

Versuchstag	2	3	4	5	6
Kali	2,1 Gr.	2,0 Gr.	2,0 Gr.	14,2 Gr.	4,7 Gr.
Natron	3,7 „	3,2 „	2,8 „	7,3 „	0,5 „
Chlor	3,9 „	3,6 „	3,2 „	6,9 „	1,0 „

Vf. berechnet für diesen Versuch, gestützt auf Angaben von Bischoff u. Welcker, dass durch das Kalisalz seinem Blute die Hälfte seiner gesammten Kochsalzmenge vorübergehend genommen worden sei. Ein weiterer Versuch mit citronensaurem Natron zeigte noch, dass dieses Salz keine Spur von der entsprechenden Wirkung ausübt, dass es dagegen die Kaliausscheidung durch den Harn begünstigt, wodurch die Theorie einer chemischen Umsetzung zwischen Kali- und Natronsalzen im Blute noch unterstützt wird. Schliesslich wurde dann noch das Kalisalz einer anderen Säure, nämlich der Schwefelsäure, in der gleichen Richtung geprüft. Auch das schwefels. Kali vergrösserte um eine sehr beträchtliche Grösse den Umsatz von Natron und Chlor, allerdings den des ersteren weniger deutlich, so dass Vf. namentlich in diesem Falle an ein Verlaufen der fraglichen Reaction im Verdauungscanale denkt, durch welchen alsdann das schwefels. Natron abgeschieden worden wäre. Das Chlorkalium selber zeigte die gleiche Wirkung nur ausserordentlich schwach, was durch eine

Umsetzung dieses Salzes mit anderen Natronsalzen erklärt wird. Als bewiesen durch die angestellten Versuche meint Vf. ansehen zu können, dass durch die Aufnahme von Kalisalzen dem Organismus bedeutende Mengen Chlor und Natron entzogen werden. Dass diese Entziehung durch chemische Umsetzung der Kali- und Natronverbindungen zu Stande kommt, kann kaum bezweifelt werden. Ueber das Wo und das Wie dieser Vorgänge soll jedoch nichts Bestimmtes ausgesprochen werden. Man erkennt als Folgerung aus den angeführten Versuchsresultaten, dass zwar durch dieselben die eigentliche Bedeutung des Kochsalzes im thierischen Organismus keineswegs festgestellt ist, dass wir aber mindestens begreifen, wenn dieses Kochsalz unentbehrliche physiologische Functionen vollzieht, warum bei relativ kalireicher Nahrung, wie bei der des Pflanzenfressers, ein gesteigertes Bedürfniss nach Kochsalz erwächst. Es hat bezüglich der menschlichen Ernährung ein weitgehendes praktisches Interesse, dass gewisse volksthümliche Nahrungsmittel, wie die Hülsenfrüchte und die Kartoffeln, das weiteste Verhältniss zwischen Kali- und Kochsalzgehalt besitzen (auf 1 Aeq. Natron kommen in der Kartoffel 15,16 Aeq. Kali und 1,04 Aeq. Chlor, in den Erbsen 28,64 Aeq. Kali neben 1,46 Aeq. Chlor), dass sie also ohne reichliche Beimengung von Kochsalz gar nicht als brauchbare Nahrungsmittel verwendet werden können. (Ztschr. f. Biologie; der Naturforsch. **6.** 271.)

Hamilton, *Mittel zur schnellen Beseitigung des Schnupfens.* In etwa 10 Stunden wurde von H. durch folgende Mischung der heftigste Schnupfen beseitigt: Acid carbol. gtt. 10, Tinct. Jodi, Chloroform āā 7,5. Einige Tropfen werden in ein Reagenzgläschchen geschüttet, dieses an einer Spirituslampe erhitzt und die Oeffnung desselben, sobald die Verflüchtigung erfolgt, an die Nasenlöcher gebracht. Nach 2 Minuten wird dieselbe Procedur wiederholt, worauf dann, nachdem mehrmaliges Niesen zuerst erfolgt ist, die lästigen Symptome alsbald schwinden. (Allg. med. Centralz.; N. Jahrb. Pharm. **40.** 110.)

Leviseur, *Weingeist gegen Verbrennungen.* Dieses Mittel hat schon Sydenham empfohlen. Vf. wendet denselben neuerdings vorzugsweise bei Kindern an, wo es in erster Linie darauf ankommt, den Schmerz zu mildern; es soll das sicherste und schnellstwirkende schmerzstillende Mittel sein. Das Verfahren besteht ganz einfach darin, dass man die Brandfläche mit Spirituscompressen lose bedeckt oder dieselbe geradezu in Spiritus badet. Der Schmerz hört augenblicklich auf, beginnt aber sofort wieder, sobald man dieses Verfahren unterbricht, weshalb man dasselbe 1—2 Stunden fortsetzen muss, die Anwendung wird dann in längeren Pausen wiederholt, bis die geröthete Epidermis bleich geworden und eingeschrumpft oder die etwa entstandenen Blasen geplatzt und entleert sind, was in 6—12 Stunden erfolgt ist. Bei grösseren Brandflächen ist bei Kindern Vorkehrung zu treffen, dass die dann in grösserer Menge auftretenden Alkoholdämpfe nicht betäubend wirken können. (N. Jahrb. Pharm. **40.** 108.)

Morin, Ueber den *cubischen Raum und das Luftvolumen* als Grundbedingung *gesunder Wohnungen.* (Pol. Journ. **209.** 424.)

Jul. Jobst, Ueber *javanische Chinarinden.* (Ber. Chem. Ges. **6.** 1129.)

Rieckher, Ueber *Ferrum citricum (oxydatum).* (N. Jahrb. Pharm. **40.** 65.)

Zuntz, Die verschiedenen *Pepsinsorten* des Handels und ihre Wirkung. In der med. Section der niederrheinischen Gesellschaft veröffentlichte Vf. die Resultate dieser Untersuchung. Dieselben beziehen sich auf die Löslichkeit von gewonnenem Eiweiss in Pepsin. solubile u. P. crudum von Simon in Berlin bei 37—39° C. unter Zusatz von ganz verdünnter Salzsäure. Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass das Marquart'sche Pepsinum activum das beste Lösungsmittel von allen 4 genannten Präparaten ist; ihm zunächst folgt das Peps. crudum von Simon. (Apotheker-Z. N. Jahrb. Pharm. **40.** 108.)

Osc. Ficinus, Ueber den *Fettgehalt des Mutterkornes.* Derselbe beträgt 30 p. c. und ist die Ursache, weshalb sich dasselbe so schlecht fein pulvern lässt und das Pulver so leicht verdirbt. Es würde sich sehr wohl empfehlen, das pulverisirte Mutterkorn mittels Aether zu entfetten, wodurch es sehr an Haltbarkeit gewinnt, natürlich müsste dann die Dosis um $^1/_3$ reducirt oder das Gewicht des entzogenen Fettes durch ein indifferentes Pulver, wie Süssholz od. Milchzucker, ersetzt werden. Das Fett selbst ist ein dickliches Oel, in der Kälte theilweise gefrierend, besitzt frisch einen schwachen Geruch nach Cacaobutter und wird sehr leicht ranzig. (Arch. Pharm. [3] **3.** 219.)

Fraser, Ueber den *zwischen der Belladonna und der Calabar-Bohne bestehenden Antagonismus.* Durch zahlreiche Versuche hat Vf. festgestellt, dass zur Tödtung von $3^1/_2$ Pfd. schweren Kaninchen die kleinste Menge Atropin $22^1/_2$ Gran und Calabarextract $1^1/_2$ Gran beträgt. Das schwefels. Eserin wirkt zehnmal stärker als das Extract. Die Hunde sind empfindlicher gegen das Atropin als die Kaninchen: so reichten schon 15 Gran desselben hin, um einen 16 Pfd. schweren Hund zu tödten. Weiter wurde dann gefunden, dass die kleinste Gabe Eserin, welche im Stande ist, ein Thier von bestimmtem Gewichte zu tödten, bedeutend überschritten, ja verdoppelt u. selbst verdreifacht werden kann, ohne das Thier zu vergiften, wenn man ihm zugleich eine gewisse Menge schwefels. Atropin beigebracht hat. Da sich nun beim Kaninchen und Hunde Atropin und Eserin gegenseitig neutralisiren, so wirft sich von selbst die Frage auf, ob das auch bei anderen Thieren der Fall ist. Diese

Frage ist um so berechtigter, als jene beiden Thiere für das Atropin nicht sehr empfindlich sind. (WITTSTEIN's Vrtljhrschr. 22. 579.)

E. Mylius, Ueber die *Stellung der Apotheker als Gerichtschemiker*. (Arch. Pharm. [3] 3. 193.)

7. Analytische Chemie.

O. Hesse, Ueber den *Nachweis von Jodkalium im Bromkalium*. Die Pharm. germ. verlangt, dass Bromkalium in wässriger Lösung mit wenig rauchender Salpetersäure versetzt und dann mit Chloroform behandelt dasselbe nicht violetroth färben darf, also frei von Jodkalium sein muss. Diese Vorschrift zur Nachweisung von Jodkalium im Bromkalium genügt jedoch nur in den Fällen, in welchen die vorhandene Menge des ersteren Salzes gering ist, so dass die beigemischte rauchende Salpetersäure hinreicht, dasselbe ganz oder wenigstens zum grossen Theil zu zersetzen. Wenn aber der Jodkaliumgehalt in dem fraglichen Salze bedeutender ist, so kann der Fall eintreten, dass die noch unzersetzte Menge Jodkalium das abgeschiedene Jod wieder auflöst resp. nicht an das Chloroform abgiebt. Dem entsprechend lässt eine wässrige Jodkaliumlösung mit kleinen Mengen rauchender Salpetersäure vermischt und mit Chloroform geschüttelt dasselbe farblos. Diese Erscheinung beruht auf dem Umstande, dass einer chloroformischen Jodlösung das Jod durch Jodkalium vollständig entzogen werden kann. Die farblose wässrige Jodkaliumlösung wird beim Schütteln mit einer chloroformischen Jodlösung gelb gefärbt und giebt dann mit Stärkelösung vermischt eine blauschwarze Fällung, welche sich über dem entfärbten Chloroform ablagert. Auch Bromkalium nimmt Jod aus seiner chloroformischen Lösung auf, ist jedoch nicht fähig, derselben alles Jod zu entziehen. Wird daher in einer wässrigen Bromkaliumlösung irgendwie Jod abgeschieden und ist nicht weiteres Jodkalium zugegen, so gelingt der Nachweis desselben mittels Chloroform. Da man aber den Jodkaliumgehalt des Bromkaliums erst ermitteln will, also auch nicht wissen kann, wie viel od. wie wenig man von der rauchenden Salpetersäure zur vollständigen Zersetzung des etwa vorhandenen Jodkaliums anwenden soll, andererseits ein erheblicher Ueberschuss dieser Säure aus anderen Gründen nicht zulässig ist, so wird man wohl gerne Methoden zur Prüfung von Bromkalium auf Jod adoptiren, welche nicht von diesen Uebelständen begleitet sind. Vf. nennt deren zwei, welche dieser Anforderung entsprechen. Die eine dieser Methoden, welche er seit längerer Zeit zur Prüfung des käuflichen Bromkaliums auf Jod anwendet, basirt sich auf das schon von BOUIS zur Entdeckung von kleinen Mengen Jod in Mineralwässern benutzte Verhalten von Eisenchlorid zu löslichen Jodsalzen. Dieses Eisensalz, im Ueberschusse angewandt, scheidet aus Jodkalium alles Jod ab, während es auf Bromkalium keinen Einfluss ausübt. Zweckmässig wird die betreffende wässrige Lösung vor dem Zusatze des Eisenoxydsalzes mit Salzsäure schwach angesäuert, damit nicht durch etwa vorhandenes Carbonat Eisenoxyd gefällt werde. Wendet man weniger Eisenchlorid an, als die vorhandene Menge Jodkalium zu ihrer Zersetzung erfordert, so treten dieselben Mängel ein, wie bei der oben angeführten Methode. Sind nur geringe Mengen Jodkalium im Bromkaliumenthalten, so genügen, wie auch FALIÈRES fand, wenige Tropfen Eisenchlorid, um alles Jod zu fällen. Ein Erwärmen der Lös. hält Vf. nicht für nöthig. — Eine andere nicht minder vortreffliche Methode zur Nachweisung von Jodkalium im Bromkalium gründet LAMBERT auf das verschiedene Verhalten der beiden Salze zu übermangans. Kalium. Durch letzteres Salz wird nach d. Vf's. Beobachtungen Bromkalium nicht verändert, während Jodkalium unter Abscheidung von äusserst geringen Mengen von Jod in das jodsaure Salz übergeht. Wenn daher eine wässrige Lösung von Bromkalium, wie z. B. in den betreffenden Versuchen von DONALD geschah, die Lösung des Permanganats reducirt, so spricht dieses Verhalten zunächst für die Unreinheit des Bromkaliums, jedoch noch nicht für die Gegenwart von Jodkalium, sondern es muss deshalb ein weiterer Beweis dafür beigebracht werden. Zu diesem Zwecke hat man nur nöthig, die durch einen Ueberschuss von Permanganat schwach gefärbte Lösung durch weiteren Zusatz von dem zu untersuchenden Salze zu entfärben, den braunen Niederschlag zu entfernen, die Lösung mit Essigsäure schwach anzusäuern und mit Chloroform zu schütteln. Wenn wirklich die Zersetzung des übermangans. Kaliums durch Jodkalium bewirkt worden ist, so wird jetzt das Chloroform durch Jod violetroth gefärbt werden. Enthält ein Bromkalium neben Jod auch Bromsäure, so wird von einem ganz kleinen Ueberschusse von Essigsäure, der zur wässrigen Lösung desselben gebracht wird, Jod abgeschieden, das man aus den oben angeführten Gründen am besten mittels frisch bereiteter Stärkelösung erkennt. (N. Jahrb. Pharm. 40. 75.)

Verryken, Ueber den gerichtlich-chemischen *Nachweis metallischer Gifte*. Vf. giebt in einer längeren Arbeit über verschiedene Verhältnisse der Metallvergiftungen ein neues Verfahren zur Zerstörung der organischen Stoffe an, welches darin besteht, die Materie in einem Verbrennungsrohre zu oxydiren. Der Sauerstoff wird, nachdem er durch Schwefelsäure gewaschen und Baumwolle resp. Asbest filtrirt ist, durch das Rohr geleitet, welches seiner ganzen Länge nach mit Ausnahme der Stelle, wo die organische Substanz liegt, zum

Glühen erhitzt ist. Der Strom muss so langsam sein, dass die Substanz sich dabei nicht entzündet, auch keine Theilchen davon fortgerissen werden. Nach der Verbrennung wird das Rohr mit kochender Salpetersäure und dann mit siedendem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos und für alle Reactionen geeignet. Vf. hat eine Reihe von Versuchen angestellt, die sehr für die Brauchbarkeit seiner Methode sprechen. So gelang ihm der Nachweis von Kupfer in wenigen Grammen der Leber, sowie des Magens und des Darmes eines mit Kupfervitriol vergifteten Hundes, ausserdem in Gemengen verschiedener Nahrungsmittel, selbst wenn das Verhältniss der Kupferverbindung nur 1 : 40000 war. Blei wurde in 10 Gramm einer Mischung von 1 Mgrm. essigs. Blei und 50 Grm. Mehl nachgewiesen, nachdem daraus mit etwas Gummiwasser ein fester Teig bereitet worden war. Die Auffindung von Quecksilber gelang in 8—17 Grm. organischer Materien oder Eingeweiden vergifteter Thiere, auch wenn nur $^1/_{50000}$ Quecksilbersublimat darin vorhanden war. Arsen wurde in Gemengen gefunden, die $^1/_{20000}$ bis $^1/_{50000}$ arseniger Säure enthielten, wobei öfters bis 10 Grm. organischer Materie dem Versuche unterworfen wurden. Ebenso verhielt sich der Nachweis des Antimons. — In Bezug auf Arsen und Antimon schlägt Vf. folgende Modification des Marsh'schen Apparates vor. Man benutzt als Entwicklungsgefäss eine dreifach tubulirte Flasche. Zwei Oeffnungen haben die gewöhnliche Bestimmung, durch die dritte wird aber eine Communication mit einem Gasometer hergestellt, der reines Wasserstoffgas enthält. Indem man nun in die Entwicklungsflasche etwas Zink und Säure bringt und das gebildete Gas in bekannter Weise auf seine Reinheit prüft, dann auch aus dem Gasometer Wasserstoff einströmen lässt, der natürlich vorher bereits geprüft sein muss, hat man den Vortheil, die Flamme stets in gleicher Stärke unterhalten zu können. Man kann den Gasstrom so reguliren, wie man es für zweckdienlich hält und wie es etwa erforderlich ist, um eine Flamme von 5—6 Millimetern Länge zu erhalten. (Journ. Pharm. d'Anvers.; N. Jahrb. Pharm. **40**. 112.)

8. Technische Chemie.

Kunheim, Der Gay-Lussac'sche Apparat bei der *Schwefelsäure-Fabrication*; Vortrag gehalten im Verein zur Beförd. d. Gewerbfl. in Preussen. Bei der grossen Ausdehnung, welche die Schwefelsäurefabrication in der Neuzeit, namentlich durch die Fabrication der künstlichen Dünger gewonnen hat, hat sich der Gay-Lussac'sche Apparat als nothwendig für die Oekonomie der Fabrication erwiesen; er ist aber auch geeignet, die Uebelstände zu beseitigen, die mit der Schwefelsäurefabrication für die Nachbarschaft verbunden sind; trotzdem giebt es noch viele Fabriken, die theils des Kostenpunktes wegen, theils aus mangelnder Kenntniss der Wirksamkeit des Apparates sich weigern, denselben einzuführen. Der Apparat besteht aus einem Thurm, durch den von oben nach unten conc. Schwefels. fliesst, während die gasförmigen Stickstoffverbindungen des Sauerstoffes aus den Bleikammern unten in den Thurm geleitet und bei dem Aufsteigen durch die herabfliessende Schwefelsäure absorbirt werden. Dass die Absorption der für die Nachbarschaft schädlichen Gase eine vollständige ist, erkennt man aus dem Umstande, dass die oben aus dem Thurm entweichende Luft bei guter Bedienung des Apparates vollständig farblos erscheint. Die unten abfliessende, mit den Stickstoffverbindungen gesättigte Schwefelsäure gelangt in die Bleikammern zurück, um neue Mengen schwefliger Säure zu Schwefels. zu oxydiren. Zur vollständigen Absorption der schädlichen Gase kommt es hauptsächlich auf die gleichmässige Vertheilung der Schwefels. an. Die früher angewendeten Mittel haben diesen Zweck nur in unvollkommener Weise erreicht. In des Vf's Fabrik ist seit längerer Zeit zur gleichmässigen Vertheilung der Schwefels. über dem Thurme ein Segner'sches Rad angebracht. Dasselbe wird durch Ausfliessen der Schwefelsäure in bekannter Weise in rotirende Bewegung versetzt und ermöglicht eine äusserst gleichmässige Vertheilung der Schwefelsäure. Es hat sich die Anwendung dieses Rades vortrefflich bewährt u. ist dasselbe als das beste Hülfsmittel bei dem Gebrauche des Gay-Lussac'schen Apparates zu empfehlen. (Pol. Notizbl. **28**. 303.)

Jos. Wagner, Mittheilungen über die *Hüttenprocesse des niederungarischen Montan-Districtes*. (Oesterr. Ztschr. **21**. 319.)

F. G. Hachstoch, Zur Frage der *Verhüttung von Eisenerzen* mittels jüngerer nicht backender Braunkohle. (Oesterr. Ztschr. **21**. 317.)

G. Küstel, Stetefeldt's *Röstöfen in Verbindung mit der Pfannenamalgamation* in den Ver. Staaten von Nordamerika. (B.- und Hüttenm.-Z. **32**. 360.)

R. von Reichenbach, Ueber *Holzverkohlung im geschlossenen Raume*: 1. Zur Geschichte des Gegenstandes. 2. Ueber die Holzkohle. 3. Ueber den Brennwerth der Gase vom Holze od. von der Rothkohle. 4. Ueber die Apparate zur Verkohlung im geschlossenen Raume. 5. Ueber die Apparate zur Verarbeitung des rohen Holzessigs. 6. Ueber die Ausbeute an Essigsäure und Theer aus Holz. 7. Calculationen über Rothsalz und höchst concentrirte Essigsäure. 8. Ueber den Verkaufswerth der reinen concentrirten Essigsäure.

9. Allgemeine Uebersicht der Ertragsfähigkeit einer Verkohlungs-Anlage. 10. Ueber anderweitige Benutzung der Retorten oder Kohlöfen. (Pol. J. **209**. 449.)

P. Schützenberger u. **de Lalande**, Ueber ein neues Verfahren des *Färbens und Druckens mit Indigo*. (Pol. J. **209**. 446.)

Ueber die Wiederauflösung der Niederschläge,

von

BERTHELOT.

In seiner Statique chimique betrachtet BERTHOLLET als ein allgemeines Attribut der Säuren und Basen die Eigenschaft derselben, sich gegenseitig zu sättigen. Er fügt hinzu, „dass die Affinitäten der Säuren zu den Alkalien oder der Alkalien zu den Säuren proportional ihrer Sättigungscapacität sind", d. i. umgekehrt proportional mit ihrem Aequivalente nach der jetzt geltenden Auffassung. „Ich ziehe daraus die Schlussfolgerung, dass, wenn mehrere Säuren auf eine alkalische Base einwirken, die Wirkung der einen die der anderen nicht in dem Maasse übertrifft, um eine isolirte Verbindung zu bilden; vielmehr nimmt jede Säure an der Reaction denjenigen Antheil, welcher durch ihre Sättigungscapacität und ihre Menge bestimmt ist; ich bezeichne dieses zusammengesetzte Verhältniss mit dem Namen chemischer Masse." BERTHOLLET schliesst also hierbei die Idee einer Wahlverwandtschaft vollständig aus.

Es folgt aus dieser Auffassung, dass, wenn man auf ein gelöstes Salz eine Säure einwirken lässt, die mit der Base ein unlösliches Salz giebt, wegen der Theilung der Base zwischen den beiden Säuren das letztere entstehen und sich durch Präcipitation aus der Flüssigkeit abscheiden muss. Nachdem hierauf das unlösliche Salz der Reaction entzogen ist, findet eine neue Theilung der Base zwischen beiden Säuren Statt, darauf eine neue Präcipitation etc. Dies ist die Theorie von BERTHOLLET, welche noch jetzt in der Wissenschaft als geltend angenommen wird.

Die thermische Theorie greift dagegen auf den Begriff einer Wahlverwandtschaft wieder zurück, deren Arbeit durch die bei den Reactionen entwickelte Wärmemenge gemessen wird. Wenn die Körper von jedem Lösungsmittel isolirt wären u. jede Säure mit der Base nur eine einzige Verbindung gebe, so würde, in Widerspruch mit der Berthollet'schen Ansicht, niemals Theilung stattfinden können, und in Folge dessen könnte die Unlöslichkeit in der chemischen Statik keine Rolle spielen. Bei Gegenwart von Wasser würde dasselbe gelten, wenn keine der entstandenen Verbindungen durch dasselbe Zersetzung erlitte. Allein es existiren Säuren, welche fähig sind, mit ein und derselben Base mehrere Salze zu geben, und überdies zersetzt das Wasser im Verhältnisse zu seiner Menge die sauren und die basischen Salze, sowie auch die Ammoniaksalze, die Metallsalze etc. Diese Umstände bedingen intermediäre Gleichgewichtszustände, d. h. eine verschiedenartige Vertheilung der Base zwischen den beiden Säuren. Für Lösungen und für lösliche Salze lässt sich eine solche Theilung durch thermische Untersuchung oder durch Anwendung zweier Lösungsmittel darthun (vergl. des Vf's. frühere Untersuchungen). Nun aber müssen die Gesetze, welche für die Theilung einer Base zwischen zwei Säuren und die Bildung löslicher Salze innerhalb einer Lösung gelten, auch in dem Falle Anwendung finden, wo unlösliche Salze entstehen. Sobald hiernach eine gewisse Menge eines unlöslichen Salzes in Folge der Gleichgewichtsbedingungen der Flüssigkeit entstanden ist, scheidet sich jenes ab und entzieht sich der Wirkungssphäre der Reaction; das Gleichgewicht kann nicht mehr bestehen, und nun gelangt man zu denselben Betrachtungen, wie sie BERTHOLLET angestellt hat. Die beiden Theorien führen also in einem solchen Falle zu dem gleichen Resultate.

Um zwischen ihnen zu entscheiden, muss man Fälle aufsuchen, wo ihre Voraussetzungen entgegengesetzt sind, z. B. die, wo jede der antagonistischen Säuren nur ein Salz und zwar ein bei Gegenwart von Wasser beständiges Salz giebt; oder man kann auch an die Fälle denken, wo die Bildung des einen der neutralen Salze eine grössere Wärmeentwickelung giebt, als alle übrigen möglichen Umsetzungen. Vf. hat Versuche und Rechnungen dieser Art schon für die löslichen Salze ausgeführt, indem er zeigte, dass die Kohlensäure und die Essigsäure aus ihren alkalischen Verbindungen, selbst innerhalb verdünnter Lösungen, durch Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure etc. vollständig verdrängt werden. Er dehnt diese Betrachtungen auch auf die unlöslichen Salze aus, indem er zeigt, dass auch sie durch stärkere Säuren vollständig zersetzt und gelöst werden, im Widerspruche zu der Theorie von Berthollet.

Er geht zunächst von zwei einbasischen Säuren mit einfacher Function aus, von denen jede mit einer gegebenen Base nur ein einziges Salz giebt, z. B. Essigs. und Salpetersäure gegenüber dem Silber: Das unlösliche Silberacetat wird sofort in gelöstes Nitrat umgewandelt:

$$NO_6H \text{ verdünnt} + C_4H_3AgO_4 = NO_6Ag \text{ verdünnt} + C_4H_4O_4 \text{ gelöst}$$

giebt eine Absorption von ungefähr —3,5; aber diese Absorption rührt von der Umwandlung eines festen Körpers in einen gelösten her. Die Rechnung zeigt nämlich, dass die Reaction auf zwei feste Salze bezogen

$$NO_6H \text{ verdünnt} + C_4H_3AgO_4 = NO_6Ag \text{ fest} + C_4H_4O_4 \text{ gelöst}$$

ungefähr + 2 Cal. entwickeln würde. Wenn die beiden Säuren von Wasser getrennt wären, so hätte man sogar + 9 Cal.

Es wäre leicht, noch eine grosse Anzahl ähnlicher Fälle aufzuführen, wo ein Aequivalent einer einbasischen Säure auf ein unlösliches Salz wirkt u. dasselbe vollständig löst.

Die Zersetzung der unlöslichen Carbonate durch einbasische Säuren (Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure) in concentrirten, doch eine zur Auflösung der Kohlensäure ausreichende Menge Wassers enthaltenden Lösungen ist ebenfalls total. In verdünnten Lösungen tritt dabei bald Wärmeentwickelung, bald Wärmeabsorption (kohlens. Silber und Salpetersäure) ein; allein die Reaction ist immer exothermisch, wenn man sie auf von Wasser getrennte Salze und auf verdünnte Säuren mit vergleichbarer Constitution bezieht. Die Zersetzung der unlöslichen Carbonate entspricht also jedenfalls der entwickelten Theorie.

Das Gleiche gilt für die Zersetzung des niedergeschlagenen weinsauren Kalkes durch Chlorwasserstoffsäure; die thermischen Messungen ergeben eine vollständige Umsetzung, wenn man 2 Aeq. Chlorwasserstoff auf ein Mol. Tartrat ($C_8H_4Ca_2O_{12}$) einwirken lässt. Ebenso verhält sich citronens. Baryt gegenüber der verdünnten Salzsäure, und weins. sowie citronens. Baryt gegen verdünnte Schwefelsäure. Die unlöslichen Tartrate verhalten sich also den stärkeren Säuren gegenüber genau wie die löslichen Tartrate, indem die mit der Base verbundene Weinsäure durch eine äquivalente Menge von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure vollständig verdrängt wird, übereinstimmend mit den thermischen Messungen.

Da hiernach in allen Fällen, mag man von einem unlöslichen Natronsalze oder einem unlöslichen Kalksalze ausgehen, und mag dabei ein lösliches Salz (Chlornatrium oder Chlorcalcium) oder ein unlösliches Salz (schwefels. Baryt) entstehen, dieselben Gesetze dieselben Erscheinungen bedingen, so können diese Resultate als ein Kriterium zwischen der Theorie von Berthollet und der neuen thermischen Theorie gelten. (C. r. **77**. 393.)

Kleine Mittheilungen.

Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilinroths, von FERD. SPRINGMÜHL. (Fortsetzung). Auch selbst beim Färben mit Spirituosen etc. ist eine übertriebene Aengstlichkeit mit arsenhaltigen Fuchsinsorten unnöthig, da auch hier nur äusserst geringe Mengen Fuchsin angewandt werden und man doch gerade die feineren gefärbten Liqueure u. dergl. in der Regel nicht quartweise geniesst. 1 Liter Alkohol lässt sich mit 0,02 Fuchsin schön roth färben. Hätte man z. B. das Fuchsin Nr. 8 mit 2,05 Arsenprocenten angewendet, so würde der Liter 0,0004 Grm. Arsen enthalten, ein Quantum, was jeder gesunde Mensch vertragen kann. Ueberall da jedoch, wo arsenhaltiges Fuchsin in grösserer Menge angewendet wird, besonders bei Pastellfarben, ist die grösste Vorsicht anzurathen und der Fabrikant wird alsdann stets gut thun, die fragliche Probe näher zu untersuchen.

Dass das mit Arsen bereitete Fuchsin ausser diesem noch andere Verunreinigungen von der Fabrication her haben kann, ist natürlich, doch sind die Mengen bei krystallisirtem Arsenfuchsin äusserst gering. In einigen Proben war Chlor nachweisbar, welches wahrscheinlich zur Auflösung der Rohschmelze als Salzsäure in Anwendung gekommen war. Je nachdem man essigsaure, schwefelsaure, salzsaure, oxalsaure Rosaniline als Fuchsin vor sich hat, ist natürlich einer dieser Körper, Essigsäure etc. in grosser Menge vorhanden; die Nachweisung ist sehr einfach und giebt sofort über die Natur des betreffenden Fuchsins Aufschluss. Man versetzt mit Kali, filtrirt eine kleine Probe ab und prüft mit Baryt, Silber oder Kalk auf Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure, oder übergiesst das fragliche Fuchsin mit conc. Schwefelsäure, um die Essigsäure sofort am Geruche zu erkennen. Die Feststellung, welches Rosanilinsalz man vor sich habe, hat für den Consumenten insofern Interesse, als nicht alle Salze an Ausgiebigkeit gleichen Werth haben, besonders dann nicht, wenn das Rosanilin, wie in der Baumwollenfärberei, beim Farbprocesse an eine neue Säure gebunden wird. Der Werth eines Rosanilinsalzes nimmt ab mit dem Zunehmen des Aequivalentgewichtes der Säure. Somit ist das salzsaure Salz werthvoller als das essigsaure, da dasselbe mehr reines Rosanilin enthält als das letztere. Neben dem Arsenfuchsin kommt ein Fuchsinpräparat in den Handel, welches Quecksilberfuchsin, auch quecksilbersaures Fuchsin, Rubin etc. genannt wird. Es soll vor dem Arsenfuchsin den Vorzug der Giftfreiheit haben, indem es durch Oxydation des Anilins mit salpetersaurem Quecksilber dargestellt wird. Die Methode wurde von GERBER-KELLER (Répertoire de chimie appliquée Bd. II. p. 52. 300. 303) entdeckt und wird in deutschen, wie in englischen und französischen Fabriken ausgeführt. Die Krystalle von Quecksilberfuchsin sind kleiner als die des Arsenfuchsins, geben gleich schöne, oft noch reinere Farben auf der Faser und sind in Wasser wie in Alkohol löslich. Unter den Proben des sogen. giftfreien Fuchsins, welche Vf. der Untersuchung unterwarf, waren zwei, welche Arsen enthielten, so dass man annehmen kann, dass nicht alles im Handel vorkommende Quecksilberfuchsin wirklich nicht mit Arsensäure dargestellt, vielmehr das Arsenfuchsin öfters als giftfreies Quecksilberfuchsin verkauft wurde. Nach des Vfs. Ausführungen von oben kann dies auch in den meisten Fällen, ohne das Publicum zu schädigen, geschehen. Seine Versuche, in dem wirklichen Quecksilberfuchsin Quecksilber aufzufinden, ergaben in keinem Falle ein positives Resultat; die Präparate waren vielmehr quecksilberfrei. Von einer Vergiftung durch einen Quecksilbergehalt des Fuchsins kann daher nicht die Rede sein, zumal dieser in jedem Falle doch äusserst gering wäre. In den meisten Proben lässt sich Chlor nachweisen, auch wenn man nicht das salzsaure Salz vor sich hat, wahrscheinlich von einer Spur Kochsalz herrührend, welche von der Fabrication her noch zurückgeblieben ist. Unter den übrigen Methoden der Fuchsinbereitung sind nur wenige von Bedeutung. Bei der Darstellung des Fuchsins mit wasserfreien Chlormetallen, Zinntetrachlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Titanchlorid etc., wäre eine Verunreinigung mit diesen Körpern in den fertigen Fuchsinkrystallen ebenso gut möglich und wahrscheinlich, wie dies beim Arsenfuchsin der Fall ist. Vf. hat kein derartiges Product im Handel oder von Fabrikanten bekommen können, so dass er über die Thatsache nicht entscheiden kann. Eine Probe Fuchsin, nach dem Verfahren von DEPOUILLY und LAUTH dargestellt (Dingl. Journ. **159.** 451), stand ihm zu Gebote. Es waren äusserst kleine Krystalle, welche sich in Wasser vollständig lösten und das salzsaure Salz repräsentirten. In der Probe war die Anwesenheit eines salpetersauren Salzes nach Fällung des Rosanilins und Filtration deutlich nachweisbar. Das Product zeigte jedoch beim Färben gleiche Ausgiebigkeit, wie das Arsenfuchsin. Auch von den vielen anders dargestellten Fuchsinen ist kaum ein einziges im Handel zu haben. Die Verfahren von DALE, WILSON, WILLIAMS, BLOKLEY, CROSLEY, MENE, FOL, SMITH, STENHOUSE, WATSON, DELVAUX, FRÖHDE, COUPIER, HOLLIDAY und vielen Andern haben eine allgemeine Verbreitung nicht gefunden. Die einzige Probe, welche Vf. noch erhalten hat, ist ein Anilinroth von COUPIER. Dasselbe war mit Eisen dargestellt (Mon. scientif. 1869. 292). Es war ein sehr reines schwefelsaures Rosanilin, welches beim Verbrennen auf Platinblech eine geringe Menge schwefelsaures Natron hinterliess. Eisen war nicht in dem Präparate vorhanden, dagegen war Chlor durch Silber nachweisbar.

Was nun die natürlichen Verunreinigungen im Allgemeinen angeht, so sind diese von geringem practischen Interesse, sobald man von der Arsensäure absieht; sie sind dem Farbprocesse nicht nachtheilig und bei krystallisirten Proben jedenfalls so gering, dass man von einer Schädigung der Farb-

stoffmenge in einer gewissen Menge des käuflichen Productes nicht wohl reden kann. Anders ist dies beim Rohfuchsin. Bei diesem wird eine Untersuchung und Beurtheilung nach seinem Gehalte an Werthsubstanz erforderlich. Man wird daher bei der Prüfung des Fuchsins meist auf absichtliche Verfälschungen zu fahnden haben, und die Berichte verschiedener Autoren constatiren, dass derartige absichtliche Verfälschungen vorkommen. Auch Vf. hatte mehrere Producte, bei denen die Verfälschung nicht verkannt werden kann: zwei Proben aus der Hand des Consumenten und zwei aus der des Händlers; wie schon erwähnt, hat er direct von Fabrikanten keine verfälschte Fuchsinprobe bekommen. Ueberhaupt aber scheinen deutsche Fabrikanten das Fuchsin nicht zu verfälschen. Die Art der absichtlichen Verfälschung des Fuchsins ist leicht zu erkennen. Die Anwesenheit anorganischer Salze wird durch Verbrennen auf Platinblech erkannt, die Gegenwart organischer Stoffe am besten durch das Mikroskop oder die Lupe, da sie sich von den Fuchsinkrystallen leicht unterscheiden lassen. Grössere Mengen anorganischer krystallisirter Verbindungen: Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, Salpeter etc. können nur dann im Fuchsin vorhanden sein, wenn man sehr kleine Krystalle vor sich hat. Sind jedoch die Fuchsinkrystalle gross, so fällt diese Verfälschung gar zu leicht auf und mit blossem Auge würde man sofort den Betrug erkennen können.

Da jedoch fast alle Producte, welche in der concentrirten Mutterlauge des Fuchsins gelegen haben und von dem Farbstoffe durchdrungen sind, beim Trocknen den grünen Schimmer der Fuchsinkrystalle annehmen, so ist eine Verunreinigung des Fuchsins mit allen denkbaren organischen Körpern möglich. Da Vf. zwei verfälschte Proben hat, von denen die eine Oxalsäure, die andere Zucker in grosser Menge enthält, so will er besonders auf diese beiden Körper aufmerksam machen, indem durch sie leicht Täuschungen hervorgerufen werden; es sei jedoch bemerkt, dass ausserdem sich noch viele organische Präparate in dem Fuchsin als Verfälschungsmittel vorfinden können und man es in der Praxis nicht unterlassen darf, die Ausgiebigkeit einer Fuchsinprobe zu prüfen, um alsdann auf ihre Reinheit einen Rückschluss zu machen. Die Oxalsäure findet man im Fuchsin, nachdem man sich überzeugt hat, dass man nicht etwa das oxalsaure Salz vor sich hat, indem man die Lösung desselben mit Ammoniak versetzt, schnell filtrirt u. im Filtrate die Oxalsäure mit Kalk fällt, nachdem man zuvor mit Essigsäure schwach angesäuert hat. In der Probe, welche Vf. als mit Oxalsäure absichtlich verfälscht erkannte, waren 21 p. c. krystallisirte Oxalsäure vorhanden. In keiner der übrigen Fuchsinproben hat Vf. jedoch eine Verfälschung mit diesem Körper wahrgenommen. Häufiger ist jedenfalls die Beimischung von Zucker. Dieselbe wurde zuerst von Joly und später von mehreren Chemikern beobachtet. Zu einer mit Zucker verfälschten Fuchsinprobe ist Vf. gelangt; sie ist Arsenfuchsin, mittelgrosse Krystalle und mit blossem Auge als verfälscht nicht zu erkennen. Uebergiesst man sie mit Alkohol, so bleibt ein pulverig-körniger Rückstand, und wäscht man diesen mehrmals mit absolutem Alkohol aus, so erhält man einen ziemlich weissen Körper, der sich als Zucker erweist. Es ist schwierig, die Menge desselben genau zu bestimmen, da der Rohrzucker, wenn solcher angewendet wurde, auch in absolutem Alkohol etwas löslich ist. Man wägt am besten etwa 1 Grm. des fraglichen Fuchsins ab, extrahirt mit einem Gemische von 2 Theilen Alkohol auf 1 Theil Aether und wiegt den Rückstand auf einem gewogenen Filter. Die aus den Händen eines Consumenten stammende, mit Zucker verfälschte Fuchsinprobe, welche Vf. untersuchte, enthielt ca. 24 p. c. Zucker. Joly will eine Verfälschung von 50 p. c. gefunden haben. Eine der Fuchsinproben roch auffallend nach Naphtalin und es fand sich beim Erhitzen unter einer Glasglocke an dieser bald ein Sublimat von diesem Körper. Derselbe war jedoch nur in geringer Menge vorhanden u. es ist nicht zu entscheiden, ob er absichtliche Verfälschung oder eine zufällige Beimengung repräsentirte. Wenn beim Anilinroth eine jede Beimengung deshalb leicht erkannt wird, weil es so schön krystallisirt und in so grosser Reinheit in den Handel kommt, so fällt dieser Umstand bei den meisten übrigen Farbstoffen fort, da dieselben theils in winzig kleinen Krystallen, theils als Pulver, theils in Kuchenform weit leichter sowohl ihre natürlichen Verunreinigungen, als auch absichtliche Verfälschungen verdecken. Man wird diesen Farbstoffen daher auch eine grössere Aufmerksamkeit zuwenden, als dies beim Fuchsin der Fall ist. Eine grosse Anzahl durch die Fabrication herbeigeführter Verunreinigungen mit fremden Stoffen, welche als Farbmaterialien meist werthlos sind, sind in der That auch bei anderen Farbstoffen zu verzeichnen. (Schluss). (Muster-Ztg. **22**. 153. 162. 171. 179.)

Technische Notizen.

Verbesserung alter Silberbäder, von Gustav Re. Alte Silberbäder so zu restauriren, dass sie wieder wie neue gebraucht werden können, hat trotz der vielen vorgeschlagenen Mittel bis jetzt nicht in dem gewünschten Grade gelingen wollen. Jedes Silberbad wird durch den Gebrauch endlich in einen Zustand versetzt, der es gegen alle Besserungsversuche gefühllos macht. Ja, manche der vorgeschlagenen Mittel machen das Uebel womöglich noch ärger. Es liegt auf der Hand, dass durch Sonnen, Schmelzen, Zusetzen von übermangansaurem Kali etc. nicht alle Verunreinigungen, die das Bad im Verlaufe der Zeit aufgenommen, entfernt werden können. Ohne dass der Werth dieser photographischen Hausmittel für besondere Fälle beeinträchtigt wird, haben sie

doch als Regenerationsmittel für alte stark gebrauchte Silberbäder gar keinen Werth. Das nachstehende Verfahren, dessen sich der Vf. seit einem halben Jahre mit bestem Erfolge bedient, liefert nicht nur ein vollkommen zufriedenstellendes Resultat, sondern lässt sich auch einfach und sicher ausführen.

In ein geräumiges Porcellangefäss füllt man das einfache Volum des zu verarbeitenden Silberbades heisses destillirtes Wasser. Das Silberbad, welches schon einige Zeit früher mit einigen Tropfen Aetznatronlösung alkalisch gemacht worden, wird nun unter heftigem Umrühren langsam zu dem heissen Wasser gegossen, hierauf wird das Ganze vom ausgeschiedenen Jod- u. Bromsilber abfiltrirt (je wärmer die Flüssigkeit, desto besser) und eingekocht. Der Salzrückstand wird nun in einer kleinen Schale bei mässiger Hitze so lange geschmolzen, bis die Masse ruhig und ohne Kochen fliesst. Nachdem die erstarrte Schmelze sich genügend abgekühlt, wird dieselbe von Neuem in eine möglichst geringe Menge Wasser aufgelöst und filtrirt; man darf, wenn man beim Auflösen Wärme anwendet, die heisse Flüssigkeit nicht durch Papier filtriren, sondern muss den Trichter unten mit nasser, lose eingedrückter Schiessbaumwolle verstopfen; Papierfilter werden von der heissen conc. Silberlösung leicht zerrissen. Die klar filtrirte Lösung dampft man aufs Neue so lange ein, bis sich an ihrer Oberfläche ein feines Salzhäutchen zeigt; bis zur vollständigen Krystallisation darf nicht eingedampft werden, dann wird das Feuer verlöscht und sogleich ein Theil conc. Salpetersäure zugegossen; das Silbersalz scheidet sich sogleich in schönen grossen Krystallen aus. Nach dem Erkalten wird die Mutterlauge abgegossen, die Krystalle nochmals mit etwas Salpeters. gewaschen und an einem warmen Orte, wo die Säuredämpfe nicht schaden, vollständig getrocknet Hat man mit genügender Vorsicht operirt, so erhält man ein Präparat, das in jeder Beziehung wie reines salpetersaures Silber zu benutzen ist. Sollte das Salz nach dem Auflösen sauer reagiren, so lässt sich das mit etwas kohlens. Silberoxyde leicht beseitigen.

Es ist selbstverständlich, dass, wo es sich darum handelt, ein Negativ-Silberbad wieder als solches zu benutzen, alles Jodsilber nicht daraus entfernt zu werden braucht, also schon eine Verdünnung auf das Doppelte des Volumens genügt. Das Schmelzen bezweckt die Zerstörung der organischen Verunreinigungen. Das Ausfällen des Silbersalzes mit Salpetersäure, schon früher von Palm in der pharm. Zeitschr. für Russland empfohlen, soll dasselbe von den durch das Collodion im Bade erzeugten salpetersauren Salzen befreien. Ein Theil der in der Collodionpraxis üblichen Salze wird zwar schon zum grössten Theile bei der Schmelzung zerstört, wie Ammonium- u. Cadmium-Salze; ein anderer Theil derselben jedoch: Kalium, Natrium, Lithium, Strontium etc. wird von der schwachen Hitze nicht verändert; nun sind aber alle diese Salze im Verhältnisse zum salpetersauren Silberoxyde bei Weitem löslicher in Salpetersäure, und so ist dieselbe ein Mittel, beide leicht von einander zu trennen. (Phot. Archiv **14.** 124.)

Ueber die Photolithographie, von Geymet. *Der Erfinder der Lithographie.* Senefelder wurde im Jahre 1770 in Prag geboren. Er studirte die Rechte und ging später zum Theater. Er war Schriftsteller und Schauspieler. Da er ohne Vermögen war, suchte er ein Verfahren zu erfinden, seine Schriften ohne Anwendung der Buchdruckerpresse zu vervielfältigen. Man erzählt, dass er, als ihm einmal seine Mutter aufgab, einen Wäschezettel zu schreiben, mit einem fettigen Stifte auf einen polirten Stein schrieb, den er zum Glätten seiner Metallplatten brauchte. Der Versuch, wie sich diese Schrift gegen die Aetzung verhielt, brachte ihn auf die Erfindung der Lithographie. Senefelder starb im Jahre 1834 zu München.

1. *Theorie der Lithographie.* Der Lithographie liegen zu Grunde: 1. Die Begierde, womit der Kalkstein das Wasser aufsaugt; 2. die feste Verbindung, die er mit fetten und harzigen Stoffen eingeht; 3. das Abstossen des Wassers durch fettige Körper. Man bringt die Zeichnung mittels eines harzhaltigen Stiftes auf den Kalkstein; damit sich durch den Druck diese Zeichnung nicht seitlich ausdehnt, bestreicht man den Stein mit einer Auflösung von Gummi arabicum und etwas Säure.

2. *Der lithographische Stein.* Die geeignetsten Kalksteine werden in Bayern gefunden. Sie müssen ein feines, geschlossenes Korn haben. Die von grauer Farbe sind die besten. Der Lithograph kann häufig solche Steine verwenden, die Unregelmässigkeiten zeigen. In der Photolithographie aber darf man nur Steine ohne Flecken, Adern oder Marmorirung, verwenden. Die Farbe der Oberfläche des Steines muss gleichmässig sein, entweder grau oder gelblich; wenn die Fläche verschiedene Farben zeigt, kann man annehmen, dass sie nicht gleichmässig porös ist. Dünne Steine kittet man mit Gyps auf einen anderen Stein von gleicher Grösse, damit sie nicht so leicht zerspringen. Zu diesem Zwecke bringt man eine Lage von mit Wasser angemengtem Gyps auf den unteren Stein, legt auf diese den Stein mit der Zeichnung, und schiebt ihn hin und her, um die Luftblasen fortzuschaffen. Nach einer Viertelstunde ist der Gyps fest geworden.

3. *Das Körnen und Poliren der Steine.* Das Körnen des Steines geschieht mit gelbem Sande oder feinem Schmirgel, den man vor dem Gebrauche durchsiebt. Man hat zu diesem Behufe drei Metallsiebe, Nr. 100, 140 und 200. Der auf einem Ofen oder an der Sonne gut getrocknete Sand wird zunächst durch das erste Sieb Nr. 100 geschüttet (Sand Nr. 1), dann durch das zweite (hierzu gehört schon etwas Geduld), und schliesslich durch Nr. 200 (Sand Nr. 3). Die drei Sorten Sand werden in trocknen Flaschen aufbewahrt. Man beginnt die Körnung mit dem gröbsten Sande, und nimmt allmälig die feinere Sorte. Der Stein wird auf einen festen Tisch gelegt; man giesst etwas Wasser darauf, bringt den groben Sand hinzu, u. nimmt einen zweiten Stein von gleicher Grösse,

den man in kreisförmiger Bewegung darüber hin führt. Die beiden Steine körnen sich gleichzeitig. Man hört erst auf, wenn der Sand zu Teig verrieben ist. Dann wascht man die Steine mit Wasser ab, und sieht zu, ob das Korn ganz egal, fein und gleichmässig vertheilt ist. Hierzu braucht man vielleicht eine Viertelstunde Arbeit. Nach dem Körnen wird der Stein tüchtig mit Wassser abgewaschen. Man lässt ihn freiwillig trocknen. Darauf bedeckt man den Stein mit Wasser und schleift ihn mit weichem Bimsteine recht fein ab. Man kann zum Schlusse noch mit gepulvertem Bimsteine u. einem Stück Kork nachschleifen.

4. *Die empfindliche Schicht.* Wie man weiss, besitzt eine mit doppeltchromsaurem Kali versetzte Gummilösung die Eigenschaft, im Lichte unlöslich zu werden. — Ebenso wie das Gummi verhalten sich: Dextrin, Zucker, Glucose, Eiweiss, Gelatine, Hausenblase. Auch im Dunkeln tritt Unlöslichkeit ein, aber viel langsamer als im Lichte. Die unlösliche Substanz ist von brauner Farbe und sieht dem Schildplatt ähnlich, ja es wird sogar aus Leim und Chromsäure künstliches Schildplatt fabricirt. Eine solche Mischung wird mit einem in Musselin eingewickelten Baumwollbausch auf den Stein aufgetragen. Die Mischung muss viel Chromsalz enthalten, sie muss von dunkel orangegelber Farbe sein. Da die Schicht sehr dünn ist, und rasch getrocknet wird, entstehen keine Krystallisationen. Die Mischung wird tüchtig in den Stein eingerieben, damit sie in die Poren eindringt. In einer Minute ist diese Arbeit vollendet; schliesslich reibt man den Stein mit einem reinen Lappen trocken. Diese letzte Operation ist von der grössten Wichtigkeit. Man braucht nicht zu fürchten, dass zuviel fortgenommen werde; man muss so lange reiben und poliren, bis man glaubt, dass alles entfernt sei. Die Mischung muss sich in den Poren des Steines, nicht obenauf befinden. Hiervon hängt der ganze Erfolg ab. Also, man nehme nicht zu wenig von der Mischung an den Baumwollbausch, reibe den Stein tüchtig damit ein, und nachdem man dies eine oder zwei Minuten fortgesetzt hat, reibe man ihn mit derselben Kraftanstrengung trocken. Das Bild wird nur dann gut, wenn der Stein ganz glatt polirt ist. Nach der Belichtung unter dem Negativ sind diejenigen Stellen, welche dem Lichte ausgesetzt waren, nicht mehr im Wasser löslich; sie nehmen die Druckschwärze an, während die übrigen Stellen sie abstossen. Wenn wir den ganzen Stein jetzt mit lithographischer Farbe einwalzen, haftet sie nur an den belichteten Stellen; die löslichen Partien bleiben weiss. Wenn man die genügende Anzahl von Abdrücken genommen hat und den Stein zu einem neuen Bilde verwenden will, muss man ihn mit Bimstein gehörig abschleifen, und zwar um so stärker, je länger die erste Zeichnung auf dem Steine war, da dieselbe bis über ein Viertel Millimeter in den Stein eindringt. Die Stelle des Steines können alle Metalle mit gekörnter Oberfläche versehen, mit Ausnahme des Stahls, der durch das Chromsalz angegriffen wird; das beste Ersatzmittel ist eine Zinkplatte. Aber der Stein ist seiner Porösität halber vorzuziehen, die das Eindringen des Wassers an den löslichen Stellen erleichtert. Auch Papier ist eine sehr gute Unterlage, wenn man nur einen Abdruk machen will, der sich auf Stein oder Zink übertragen lässt; für mehrere Abdrücke ist natürlich das Papier nicht widerstandsfähig genug.

5. *Die Bereitung der empfindlichen Lösung.* Zur Herstellung der empfindlichen Schicht auf dem Steine nimmt man das Weisse von zwei Eiern, setzt 6 Grm. gepulvertes doppeltchromsaures Ammon hinzu und schlägt die Mischung zu Schnee. Dies nimmt man einige Minuten vor dem Gebrauche vor. Das Eiweiss sammelt sich rasch am Boden. Man braucht nicht zu filtriren. Die obige Quantität reicht für 5 bis 6 Steine aus. Anstatt des Albumins kann man Gummi arabicum nehmen. Die Arbeit mit Gummi ist leichter, das Albumin liefert aber Steine, die mehr aushalten. Will man mit Gummi arbeiten, so füllt man ein Gefäss zu zwei Drittheilen mit Gummi arabicum und giesst bis zur gleichen Höhe Wasser darauf. Das Wasser darf nur die zwischen den Gummistücken befindlichen Lücken ausfüllen. Nach einigen Tagen versetzt man einen Theil dieser Gummilösung mit einem Drittheile gesättigter wässriger Auflösung von doppeltchromsaurem Kali. Diese Mischung hält sich nicht länger als einen Tag. Man presst sie durch ein Stück feines Musselin, um sie zu reinigen. Die empfindliche Mischung wird mit einem Pinsel oder Lappen auf den Stein aufgetragen, so dass dessen ganze Oberfläche davon bedeckt ist; dann sucht man sie durch heftiges Reiben in die Poren des Steines zu treiben. Zum Schlusse polirt man die Oberfläche mit einem weichen leinenen Lappen, bis sie ganz glänzend und trocken ist. Man fürchte nicht, hierbei zu viel Gummi fortzunehmen; die empfindliche Mischung soll eben von der Oberfläche des Steines ganz wieder entfernt werden. Der Stein muss nach dieser Behandlung ganz eben und so glänzend sein, wie ein gefirnisstes Negativ. Der Stein bleibt jetzt eine Viertelstunde im Dunkeln liegen, um ganz auszutrocknen. Soll der Stein rascher trocknen, so befächelt man ihn mit einem Stücke Pappe. Die empfindliche Schicht muss im trocknen Zustande vor Licht gut bewahrt werden. Die Lösung an sich kann dem zerstreuten Tageslichte ohne Schaden ausgesetzt werden. Man legt den präparirten Stein auf das Negativ und in den Druckrahmen, der später beschrieben werden soll. Wenn der Finger am Rande des Steines keine Spur zurücklässt, so ist der Stein genügend trocken und kann jetzt belichtet werden. Bei dem jetzt beschriebenen Verfahren braucht man ein umgekehrtes Negativ, da sich beim Drucke das Bild wieder umdreht. Bei dem später beschriebenen Verfahren mit Transport kommen nicht umgekehrte Negativs zur Anwendung, doch eignet sich das Transportverfahren nicht für Halbton. Ein umgekehrtes Negativ zu machen, ist keineswegs schwierig. Man kehrt zunächst die matte Scheibe im Apparate um, so zwar, dass die matte Scheibe nicht mehr nach innen, sondern nach aussen steht. Auf diese Weise sind wir nicht von der Dicke der Glastafeln abhängig. Man kann übrigens bei diesem Verfahren nur ganz ebene Spiegelscheiben verwenden. In gleicher

Weise muss die Cassette verändert werden. Man entfernt die Feder aus dem Cassettendeckel und klebt auf die vier Ecken dieses Deckels Korkstücke von solcher Dicke, dass die Platte Halt bekommt. Da die gesilberte Scheibe in der Cassette mit der Collodionseite nach oben zu liegen kommt, wird natürlich die Schicht an den vier Ecken beschädigt. Wenn man aber die Platte etwas grösser nimmt, als die Aufnahme werden soll, so hat dies nichts auf sich. Die Rückseite der Platte muss selbstverständlich mit grösster Sorgfalt abgewischt werden, da alle Wassertropfen und Unreinheiten auf dem Negative sich abbilden. Andere Verfahren, die Umkehrung vorhandener Negativs betreffend, werden später mitgetheilt.

6. *Der Copirrahmen.* Die Dicke der lithographischen Steine gestattet die Anwendung der gewöhnlichen Copirrahmen nicht, wenigstens müssen diese in folgender Weise abgeändert werden. Auf die Seitentheile des Rahmens schraubt man vier Bretter von 4 bis 5 Cmtr. Breite, so dass aus dem Rahmen ein Kasten wird. Da die Lithographiesteine mittlerer Grösse etwa 3 oder 4 Ctmtr. dick sind, genügt jene Höhe. Man schliesst den Kasten mit einem starken Deckel mit Charnieren und vier Haken. Durch den Deckel gehen vier Messingschrauben, welche den Stein andrücken. Man legt also erst das Negativ in den Rahmen, darauf den Stein, schliesst den Deckel und dreht die Schrauben so weit, dass der Stein überall fest anliegt. Nunmehr belichtet man. Für die ersten Versuche ist ein Rahmen nicht gerade nothwendig. Man legt das Negativ auf den Stein und beschwert die Kanten mit Bleistücken. Die Belichtung darf nicht so lange dauern, dass das Bild auf dem Steine sichtbar wird. In der Sonne genügen meist 30 Secunden, im zerstreuten Lichte 2 bis 4 Minuten. Wenn das Bild sichtbar ist, hat man zu lange belichtet. Die Anzeichen zu kurzer Belichtung findet man später angegeben.

7. *Das Farbegeben, Gummiren und Aetzen.* Das *Farbegeben.* Das Farbegeben geschieht im Dunkelzimmer. Man braucht hierzu zwei Druckwalzen von Leder, die bereits eingearbeitet sein müssen. Der belichtete Stein wird nun auf einen Tisch gelegt und mit Transportfarbe, der etwas Leinölfirniss beigemischt wurde, mittels der Walze eingeschwärzt; man walzt erst von unten nach oben, dann von rechts nach links und umgekehrt, unter Anwendung von gutem Drucke, bis der Stein gleichmässig schwarz ist. Auch jetzt ist von einem Bilde noch keine Spur zu sehen. Jetzt kommt die zweite Lederwalze in Anwendung. Während die erste zum Auftragen der Farbe diente, brauchen wir die zweite zum Entwickeln. Der Stein wird in ein Gefäss mit Wasser getaucht, dem 2 p. c. Gummi arabicum und ebenso viel Salpetersäure zugesetzt ist. Er wird sogleich wieder herausgenommen. Das Wasser darf ihn nicht länger als eine Secunde bedecken, dies ist von Wichtigkeit. Der feuchte Stein wird wieder auf den Tisch gelegt und mit der zweiten Lederwalze überfahren. Hierdurch löst sich die Farbe von den nicht belichteten Theilen wieder ab. Wir sehen hier die im Eingange besprochene Erscheinung wieder, dass die Farbe durch das Wasser abgestossen wird. Anfangs muss die Walze leicht über das Bild hingehen. In dem Maasse, wie die Entwickelung vorschreitet, drückt man stärker. Das Entwickeln ist zwar eine mechanische Arbeit, trotzdem muss man die grösste Sorgfalt darauf verwenden. Nachdem man den Stein in die Auflösung von Gummi und Salpetersäure eingetaucht hat, geht man mit der Walze darüber. Wenn die Belichtung richtig war, entwickelt sich das Bild, besonders mit Gummi, sehr rasch, mit Albumin etwas langsamer. Nach einigen Minuten wird es ganz rein und klar. Diese Behandlung des Steines mit saurem Gummiwasser, ehe das Bild sichtbar ist, weicht von dessen Anwendung in der gewöhnlichen Lithographie ab. Man muss also diese beiden Manipulationen ja nicht verwechseln. Die Fixirung des Bildes durch Aetzung nehmen wir später ebenfalls vor. Die erste Behandlung mit Gummiwasser hat einen anderen Zweck. Der mit fetter Kreide auf dem lithographischen Steine erzeugte Strich hat das Bestreben, sich unter der Presse seitlich auszudehnen. Um dies zu verhüten, gummirt und ätzt der Lithograph seinen Stein. Er überzieht ihn erst mit Gummiwasser von 2 p. c., lässt ihn trocknen und übergiesst ihn nach einigen Stunden mit einer Mischung von 2 Thln. Salpetersäure und 100 Thln. Wasser. Dies ist die gewöhnliche Aetzung; man sieht, sie unterscheidet sich wesentlich von der oben beschriebenen Manipulation. Sowie man den mit Farbe bedeckten Stein in's Wasser taucht, sieht man schon die Zeichnung erscheinen. Sobald man ihn aber herausnimmt, verwischt sich alles wieder. Unter der Walze tritt die Farbe wieder in ihre Grenzen zurück, sie hebt sich vom Grunde ab und hängt sich an die Walze. Die Zeichnung bleibt jetzt zwar scharf, aber da zu viel Farbe auf dem Steine liegt, vertheilt sich dieselbe höchst unregelmässig. Man bringt nunmehr den Stein unter den Wasserbehälter und spült ihn gehörig ab. Man lässt ihn, wenn der Grund ganz rein ist, trocknen u. kann nun zur Retouche mit lithographischer Kreide schreiten.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 45. **Chemisches Central-Blatt.** 5. November 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Nichols, Ueber die Bestimmung der *specifischen Wärme der Gase und Dämpfe* bei constantem Volumen. (Philos. Magaz. [4] **46**. 289.)

Fr. Guthrie, Neue *Relationen zwischen Wärme und Elektricität.* (Philos. Magaz. [4] **46**. 257.)

Gramme's *magnet-elektrische Maschine.* (Pol. J. **209**. 355.)

L. W. Siemens, Ueber das *elektrische Pyrometer.* (Pol. J. **209**. 419.)

Aug. Vogel, Ueber die *Lichtwirkung verschieden gefärbter Blätter.* Bekanntlich erscheinen die Blätter auf photographischen Landschaftsbildern gleichmässig schwarz. Dies haben Dumas (1842) und später Helmholtz (1854) dadurch zu erklären gesucht, dass dem von grünen Pflanzentheilen zurückfallenden Lichte die chemischen Strahlen fehlen, indem dieselben zu chemischer Arbeit im Innern der Pflanzenzellen verwandt worden seien. Für diese geistreiche Erklärung fehlte längere Zeit ein directer Beweis, bis ein solcher geliefert wurde durch die Copirung sogen. bunter Blätter. Setzt man nämlich Blätter, welche nur zum Theil grün gefärbt sind, zum anderen Theile aber eine andere Färbung zeigen, auf einer empfindlichen photographischen Unterlage dem Sonnenlichte aus, so tritt in der Regel unter dem Grün kein Eindruck auf das lichtempfindliche Präparat ein, während unter allen anders gefärbten Theilen der lichtempfindliche Ueberzug zersetzt wird. Roscoe hat diese Versuche mit der bunten Münze (Mentha aq.) ausgeführt, deren Resultate demnach dahin gehen, dass die Thätigkeit der violetten und ultravioletten Strahlen vom Chlorophyll zu inneren Zwecken verwendet und vollkommen erschöpft werde, somit diese Strahlen nicht mehr zu weiterer Wirkung ausserhalb der Pflanze austreten können. Vf. hat diese Versuche mit einigen Pelargoniensorten, deren grüne Blätter von rothen und weissen Ringen durchzogen sind, wiederholt, indess mit sehr wechselndem Erfolge, wobei sich ergab, dass verschiedene Umstände das Resultat beeinflussen. (N. Rep. Pharm. **22**. 467.)

Alfr. Tribe beschreibt eine *Flasche zur Bestimmung des spec. Gewichtes* von Flüssigkeiten, welche an der Luft entzündlich sind. Der Bauch derselben fasst 2,6 C.-C., der Hals hat 3 Mmtr. inneren Durchmesser und ist 13 Mmtr. lang. Er ist fast seiner ganzen Länge nach graduirt in halbe Millimeter; unmittelbar über dem obersten Theilungsstriche erweitert er sich und ist durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbar. Hat man vorher den Rauminhalt dieses Gefässes bis zu jedem Theilstriche der Scala bestimmt, so hat man beim Füllen der Flasche weiter keine Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, als dafür zu sorgen, dass die Höhe der Flüssigkeit in der Röhre innerhalb der Scala steht. Zum Füllen bedient man sich einer Pipette mit capillarem Ausflussrohre und reducirt auf solche Weise den Einfluss des Sauerstoffes der Luft auf ein Minimum. (Philos. Magaz. [4] **46**. 308.)

3. Anorganische Chemie.

E. Erlenmeyer, Ueber einige Eigenschaften der *Calciumphosphate und des Calciumsulphates.* Ueber die merkwürdige Erscheinung des sogen. Zurückgehens der Phosphorsäure in den Superphosphaten bei längerem Aufbewahren hat Vf. eine ausgedehntere Arbeit unternommen, welche zum Zwecke hat, alle die Verbindungen, welche als Gemengtheile der Superphosphate beobachtet worden sind, beziehungsweise darin angenommen werden müssen, in chemisch reiner Form darzustellen und deren Zusammensetzung wie physikalische und chemische Eigenschaften zu prüfen. Da diese Arbeit längere Zeit in Anspruch nehmen wird, will Vf. die gewonnenen Resultate in mehreren Abtheilungen veröffentlichen. 1. *Monocalciumphosphat.* Dieses wurde schon im Jahre 1857 von dem Vf. dargestellt und beschrieben. Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes, welches er in gut ausgebildeten Tafeln von 1½ Cm. Seite erhielt, ergiebt sich aus der empirischen Formel $CaH_6P_2O_9$. Als wahrscheinlichsten Ausdruck für die rationelle Zusammensetzung hält Vf. die folgende Formel: $(OH)_4—P—OCa—O—PO(OH)_2$. Die Krystalle verwittern bei 100° unter Abgabe eines Mol. Gew. Wasser. Der Rückstand nimmt aber an der Luft liegend das verlorene Wasser wieder auf und zeigt nach 3 bis 4 Tagen das ursprüngliche Gewicht, das sich in der Folge nicht mehr ändert. Den früheren Beschreibungen dieses Salzes entgegen hatte Vf. gefunden, dass es nicht hygroskopisch ist, sondern sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft vollkommen unverändert erhält. Birnbaum hat es aber wieder als hygroskopisch bezeichnet. Vf. hat sich indess von Neuem überzeugt, dass krystallisirtes Monocalciumphosphat, wenn ihm keine freie Phosphorsäure anhängt, an freier Luft in einem kleinen Laboratoriumsraume, in welchem den ganzen Tag wässrige Flüssigkeiten auf gewöhnlichen Wasserbädern abgedampft wurden, innerhalb 36 Tagen bei 11 Wägungen sein Gewicht nicht geändert hatte, während dasselbe Salz unter einer Glocke über Wasser bei derselben Temperatur wie oben in 10 Tagen um das 2,4 fache seines Gewichtes zunahm und dann aus einer Flüssigkeit und einem festen Körper bestand. Es waren kaum 2 Tage nöthig, um die zerflossene Masse an freier Luft wieder vollkommen zu trocknen. Bezüglich des Verhaltens zu Wasser hatte der Vf. früher gefunden, dass das krystallisirte Monocalciumphosphat beim Uebergiessen mit kaltem Wasser zum Theil zersetzt wird unter Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages von der Zusammensetzung CaH_5PO_6 u Bildung freier Phosphorsäure, dass die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit beim Kochen einen neuen Niederschlag von der Zusammensetzung $CaHPO_4$ fallen lässt. Birnbaum giebt dagegen an, dass das Salz in kaltem Wasser vollständig löslich sei u. dass die so entstandene Lösung bei gewissen Verhältnissen von Salz und Wasser sich erst beim Sieden zersetzt. Bei Wiederholung der Versuche über das Verhalten des krystallisirten Monocalciumphosphates zu Wasser fand Vf., dass das Salz immer Zersetzung erleidet, wenn man es mit weniger als der 100fachen Menge Wasser übergiesst. Bringt man aber eine kleine Quantität des Salzes rasch unter Schütteln mit der 100fachen Menge Wasser zusammen, so löst es sich in kurzer Zeit vollständig auf. Freilich wohl überzeugte sich der Vf. auch, dass der Niederschlag, welcher sich beim Uebergiessen des Monocalciumphosphates mit der zehnfachen Menge Wasser gebildet hatte, sich allmälig in der überstehenden Flüssigkeit auflöste und nach 3 Wochen (bei täglichem Schütteln) vollständig verschwunden war. War die vierzigfache Menge Wasser angewendet worden, so erfolgte die Lösung in einigen Tagen. Allein alle Flüssigkeiten, sowohl die, welche von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt waren, als auch die vollkommenen Lösungen, diejenige mit einbegriffen, welche auf 1 Thl. Salz 100 Thle. Wasser enthielt, schieden beim Kochen einen Niederschlag ab, während B. angiebt, dass eine Lösung von dem letzteren Verhältnisse ohne Fällung gekocht werden könnte. Ueber das Verhalten des Monocalciumphosphates zu Alkohol sind von Berzelius und Raewsky verschiedene Angaben gemacht worden, welche vermuthen lassen, dass der Alkohol allmälig zersetzend wirkt, aber das noch unzersetzte Monocalciumphosphat nicht auflöst. Vf. hat gefunden, dass beim Behandeln von krystallisirtem Monocalciumphosphat mit kaltem absoluten Alkohol nach 2 Tagen nur Phosphorsäure in Lösung gegangen war und der Rückstand ein Verhältniss von 6 CaO zu 5,7 P_2O_5 enthielt. Als aber eine gewisse Menge Monocalciumphosphat mit dem 50fachen Gewichte absoluten Alkohols eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht worden war, hatte es sich vollkommen zersetzt in freie Phosphorsäure, welche der Alkohol vollständig gelöst hatte und in $CaHPO_4$, das sich niedergeschlagen hatte. Dasselbe Resultat wurde mit 30 Thln. absoluten Alkohols nach zweistünd. Kochen erhalten. Absoluter Aether lässt das reine Monocalciumphosphat ganz unverändert. Ein Salz, welchem noch Mutterlauge anhängt, kann durch Schütteln mit Aether vollkommen gereinigt werden.

2. *Dicalciumphosphat.* Aus dem Obigen ist zu ersehen, dass sich zwei verschieden zusammengesetzte Dicalciumphosphate bilden, je nachdem man das Monocalciumphosphat mit kaltem oder siedendem Wasser, resp. siedendem Alkohol behandelt. Das erstere hat die Zusammensetzung CaH_5PO_6 und nach des Vf.'s Ansicht die Constitution, welche durch

folgende Formel dargestellt ist: $P(\Theta H)_4O—\Theta a—\Theta H$. Das letztere hat die Zusammensetzung $CaHPO_4$; seine Constitution findet ihren Ausdruck in der Formel $P\Theta(\Theta H)\overset{\Theta}{\underset{\Theta}{>}}\Theta a$. Ganz besonders interessant ist das erstere Salz; wenn man es bei 100° erhitzt, so verliert es so allmälig Wasser, dass ein 150stündiges Erhitzen nöthig ist, um es auf ein constantes Gewicht zu bringen. Wenn man es täglich 4 bis 5 Mal mit Wasser befeuchtet, so hat es schon nach 60 Stunden ein constantes Gewicht angenommen. Im trocknen Luftstrome bei 100° erhitzt, giebt es in 36 Stunden 2 Mol. Gew. Wasser ab. Mit Wasser gekocht, verliert es dieselbe Menge Wasser in einer halben Stunde. Nach 24stündigem Kochen am Rückflusskühler zeigte das Wasser nur eine sehr undeutliche saure Reaction, während Bädecker angiebt, dass man eine Lösung von saurem phosphorsauren Kalke bekomme, die Lackmus stark röthe. Nach einstündigem Kochen mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler zeigte sich das Salz unverändert. Als es in einem zugeschmolzenen Rohre eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt worden war, hatte es ungefähr $1^1/_2$ Mol. Gew. Wasser verloren, erst nach 75 stündigem Erhitzen hatte es 2 Mol. Gew. abgegeben.

3. *Tricalciumphosphat.* Von diesem Salze hat der Vf. nur erwähnt, dass sich 1 Mol. Gew. desselben in lufttrocknem Zustande mit 1 Mol. Gew. krystallisirtem Monocalciumphosphate zusammengerieben, in einem Monate vollständig in CaH_5PO_8 umgesetzt hatte. Dieselbe Umsetzung vollzog sich in zwei Stunden, wenn man das Gemisch mit der 20fachen Menge absoluten Alkoholes am Rückflusskühler kochte.

4. *Calciumsulphat.* Wenn man Gyps, welcher bei 120—130° bis zum constanten Gewichte erhitzt wurde, mit dem 50fachen Wasser schüttelt und die gebildete Lösung nach 10 Minuten abfiltrirt, so schiessen in kurzer Zeit Gypskrystalle in derselben an, ein Beweis, dass das Wasser von dem erhitzten Gyps eine grössere Menge als vom krystallisirten aufzulösen vermag.

Specielle Versuche haben ergeben, dass in 82 Thln. der zuerst gebildeten Lösung 1 Thl. wasserfreier schwefels. Kalk enthalten ist. 10 Minuten später, nachdem schon Gypskrystalle entstanden waren, enthielten 170 Thle. nach 2 Tagen 391, nach 14 Tagen 495 Thle. abfiltrirter Lösung 1 Thl. wasserfreies Calciumsulphat. Die Temperatur der Lösungen lag zwischen 20 und 22°. (N. Rep. Pharm. **22**. 476.)

Aug. Vogel, Ueber die *spontane Zersetzung einer Bleilegirung.* (N. Rep. Pharm. **22**. 471.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

W. Goriainow und **A. Butlerow**, Ueber die *Polyolene* und die *Umwandlung von Aethylen in Aethylalkohol.* Von den Polymeren der Aethylreihe (den Polyolenen nach Schneider) ist bis jetzt nur das *Diamylen* auf seine chemische Structur untersucht worden (Schneider). Der Mechanismus bei der polymeren Condensation der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ ist indess noch nicht aufgeklärt. Um einen Beitrag hierzu zu liefern, haben die Vff. versucht, das Aethylen zu polymerisiren. Sie brachten deshalb in einem continuirlich wirkenden Apparate Aethylen mit conc Schwefelsäure zusammen und bewirkten eine Absorption des ersteren durch Erhitzen mittels Wasserdampf auf 100°; dieselbe wird noch rascher, wenn man die Temperatur des Apparates auf 160–170° bringt, was die Vff. durch Terpentinöldampf bewerkstelligten. Das Aethylen wird durch conc. Schwefels. fast ebenso rasch absorbirt, wie Isobutylen, wenn man dieses in dem gleichen Apparate mit conc. Jodwasserstoffsäure behandelt. Man kann so in verhältnissmässig kurzer Zeit grosse Mengen von Aethylen zur Absorption bringen. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit nach genügendem Wasserzusatze und Behandlung des Destillates mit Pottasche erhält man reichliche Mengen von *Aethylalkohol.* Ein polymeres Aethylen liess sich indess nicht nachweisen. Auch andere Versuche, zu gleichem Zwecke angestellt, gaben nicht den gewünschten Erfolg. — Mit *Propylen* und *Isobutylen* haben die Vff erst einige vorläufige Versuche angestellt. Propylen wird sowohl durch Schwefelsäure als auch durch Fluorbor condensirt. Lässt man das Gemisch beider Gase in einer Röhre über Quecksilber stehen, so nimmt das Volum allmälig ab, während sich auf der Oberfläche des Quecksilbers eine Flüssigkeitsschicht ansammelt. Nach 3 bis 4 Tagen ist die Absorption beendigt. Isobutylen condensirt sich bekanntlich in Berührung mit Schwefelsäure ausserordentlich leicht. Wenn man dasselbe mittels einer Mischung aus 3 Thln. Schwefel und 1 Thl. Wasser in Trimethylcarbinol überführt, so erhält man immer eine gewisse Menge öliger Condensationsproducte. Letztere müssen offenbar, da sie einer sehr gemässigten Einwirkung ihre Entstehung verdanken, die niedersten Glieder aus der Reihe der möglichen Condensationsproducte enthalten. Bei der Destillation fing das Oel um 150° an zu sieden; das Thermometer stieg rasch auf 173—176° und bei dieser Temperatur ging etwas über die Hälfte der ganzen Menge über. Der Rest destillirte zwischen 176 und 215°. Der von 173—176° übergegangene Theil war noch nicht ganz rein. Die Dampfdichtebestimmung ergab Zahlen, welche

sich den für das *Triisobutylen*, ($C_{12}H_{24}$), berechneten nähern. Diisobutylen scheint sich hiernach bei Einwirkung von Schwefelsäure gar nicht zu bilden. Dies wäre eine merkwürdige Verschiedenheit zwischen Isobutylen und gewöhnlichem Amylen. Rauchende Salpetersäure wirkt auf das condensirte Isobutylen sehr energisch ein, unter Bildung eines schweren gelben Oeles, welches beim Erhitzen lebhaft brennt; es scheint ein Nitroproduct zu sein. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 146.)

F. Flavitzky, Ueber die *isomeren Amylene aus Gährungsamylalkohol.* Vf. hat in einer früheren Notiz (C.-Bl. 1873. 3) die Vermuthung ausgesprochen, das Amylen könne möglicher Weise durch die Einwirkung eines so energischen Agens wie Chlorzink eine isomere Umwandlung erfahren. Um darüber Aufschluss zu erhalten, ob das mittels Chlorzink aus Amylalkohol bereitete Amylen noch als directes Derivat jenes Alkoholes aufzufassen sei, versuchte er den Amylalkohol durch glattere Reactionen in Amylen überzuführen. Gährungsamylalkohol, welcher constant bei 131° siedete und ohne Rotationsvermögen war, wurde in Jodür verwandelt, und zwar durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in den siedenden Alkohol. Das so erhaltene, bei 146,5 bis 147,5° siedende Amyljodür wurde nach und nach zu einer conc. alkoholischen Kalilösung gegeben, welche am umgekehrten Kühler im Sieden erhalten wurde. Das Product dieser Reaction, durch Destillation aus dem Wasserbade abgeschieden, ist eine Mischung von Amylen u. Aethylamyläther. Um den Kohlenwasserstoff zu isoliren, wurde es mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mehrmals über Natrium rectificirt. Die Ausbeute beträgt etwa 30 p. c. der berechneten Menge. Das so dargestellte Amylen besitzt einen schwachen Geruch, ähnlich dem des käuflichen Amylens; aber sein Siedepunkt liegt bei 25°, also etwa 10° niedriger, als man gewöhnlich für den Siedepunkt des Amylens annimmt. Obwohl Vf. diesen Kohlenwasserstoff noch nicht analysirt hat, glaubt er ihn schon jetzt als ein isomeres Amylen betrachten zu dürfen. Für die Formel C_5H_{10} spricht sowohl seine Abstammung als auch die Menge von Brom, mit welcher er sich direct verbindet. Mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 100° liefert dieses Amylen ein bei 85—86° siedendes Chlorür, welches durch Wasser bei der Siedetemperatur leicht zersetzt wird. Man erhält so einen Alkohol, welcher unterhalb 100° siedet. Schliesslich erwähnt Vf. noch eine eigenthümliche Reaction, durch welche ein von dem obigen verschiedenes Amylen aus dem gleichen Gährungsamylalkohol zu entstehen scheint. Wird der Aethylamyläther mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt und das Product in sehr gut gekühlter Vorlage aufgefangen, so erhält man eine bei 35° siedende Flüssigkeit, die er für Amylen hält. Zugleich entwickelt sich ein Gas, wahrscheinlich aus dem Aethylradical gebildetes Aethylen. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 205.)

W. Heintz, Notiz über ein *Polyaceton.* Wie das Aceton durch starke Basen in trocknem Zustande Wasser abgiebt und durch Condensation mehrerer Moleküle neue Verbindungen giebt (Mesitäther, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$), so verhält es sich schon ähnlich gegenüber der Einwirkung conc. Lösungen von Aetzkali. Man mischt das Aceton mit Wasser und setzt so viel concentrirteste Kalilösung hinzu, bis sich der grössere Theil des Acetons auf der letzteren angesammelt hat, trennt letzteres durch einen Scheidetrichter, neutralisirt ersteres vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, destillirt das Aceton im Wasserbade ab und steigert die Temperatur bis ungefähr 130°. Hier geht eine in Wasser nicht lösliche, sehr dünnflüssige, nach mehrfacher fractionirter Destillation um 130° siedende Flüssigkeit über. Dann steigt die Temperatur bedeutend höher, über 200°, und eine minder dünnflüssige Flüssigkeit, wahrscheinlich *Phoron*, sammelt sich in der Vorlage an. Die Untersuchung der um 130° C. destillirenden Flüssigkeit macht es wohl wahrscheinlich, dass sie *Mesitäther* enthält. Aber gewiss ist noch ein an Sauerstoff reicherer Körper darin vorhanden. Das spec. Gew. der analysirten Substanz war 0,861 bei 18° C. statt 0,848 bei 23° C. (Fittig), und ihr Geruch keineswegs der der Pfeffermünze, sondern ätherisch, an Aceton erinnernd und nach fast vollständigem Verdunsten dem des Katzenharnes ausserordentlich ähnlich. Die Analyse ergab Zahlen, welche zu der Formel C_4H_6O passen. Doch ist Vf. der Meinung, dass die Substanz ein Gemisch von Mesitäther mit einer anderen an Sauerstoff reicheren, auch um 130° herum siedenden Substanz ist. Den Mesitäther rein abzuscheiden und die Natur des ihm beigemengten Körpers zu ermitteln, ist dem Vf. bisher nicht gelungen.

Bei Anwendung eines unreinen käuflichen Acetons zu vorbeschriebenem Versuche zeigte sich, dass um 170° herum eine in Wasser leicht lösliche, nicht dünnflüssige Flüssigkeit überging, und diese ist das *Polyaceton.* Man kann es leicht rein erhalten, vorausgesetzt, dass genügende Mengen zu Gebote stehen, wenn man das zwischen 150 und 180° C. übergegangene mit Wasser schüttelt, das ungelöst gebliebene von der Wasserlösung trennt, diese mit Chlorcalcium sättigt und mit Aether ausschüttelt. Destillirt man den Aether ab, so bleibt ein Rückstand, aus dem durch mehrfache fractionirte Destillation eine farblose Flüssigkeit von der Consistenz eines sehr dünnen Syrups abgeschieden werden kann, deren Siedep. bei 166—168° C. liegt und welche sich in Wasser vollkommen klar löst. Die Analyse ergab Zahlen für die Formel C_3H_6O. Der Körper hat demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Aceton.

Der so bedeutend höhere Siedepunkt deutet an, dass sein Molekül grösser ist, als das des Acetons. Die Natur dieses Körpers konnte wegen Mangel an Material nicht genau festgestellt werden. Ebenso war es unmöglich, den Ursprung des zum Versuche verwandten unreinen Acetons festzustellen. Vf. versuchte demnach die Bildung des Polyacetons aus reinem Aceton, was indess nicht gelang. Sonach ist das Polyaceton nicht ein Product der Einwirkung von Kalilösung auf Aceton, sondern präexistirt entweder schon im käuflichen Aceton, oder entsteht aus einem es verunreinigenden Bestandtheile durch die Einwirkung der Kalilösung. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 114.)

J. H. Gladstone u. **Alfr. Tribe**, Untersuchungen über die Einwirkung des *Kupferzinkpaares auf organische Körper:* Ueber *normales- und Isopropyljodid.* (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 961; C.-Bl. 1873. 578.)

W. Heintz, Ueber die *Darstellung des Alanins mittels Cyankalium* und einen dabei als Nebenproduct erhaltenen Körper (*Lactylharnstoff*). Vf. beschreibt zuvörderst die Umstände, welche bei der Darstellung des Alanins nach Strecker's Methode aus Aldehydammoniak und Blausäure eine recht gute Ausbeute ergeben. Hierbei wird aber nicht alles Aldehydammoniak in Alanin umgewandelt, vielmehr entstehen noch mehrere andere Körper, von denen er aber nur einen in reinem Zustande darstellen konnte. Derselbe krystallisirt in rhombischen Prismen (in der Originalabhandlung krystallographisch bestimmt und durch Abbildungen erläutert), entspricht der Formel $C_4H_6N_2O_2 + H_2O$. Die entwässerten Krystalle schmelzen gegen 140° C. und sublimiren bei etwas höherer Temperatur etwa bei 160° C., langsam in kleinen Krystallkörnern. Dabei bräunt sich indessen die geschmolzene Masse allmälig. Beim Erhitzen im Reagirglase bis zum Sieden tritt die Bräunung noch deutlicher ein, und ein Theil der Substanz setzt sich in Form concentrisch gruppirter Nadeln, ein anderer als Flüssigkeit ab. Letztere erstarrt allmälig zu einer durchsichtigen Masse, die beim Reiben weisslich und undurchsichtig und von der geriebenen Stelle aus allmälig durch die ganze Masse krystallinisch wird. Der Geschmack ist eigenthümlich bitterlich. In Wasser und Alkohol ist diese Substanz leicht löslich. Auch Aether löst sie auf, jedoch ungleich schwieriger. Gegen Lackmuspapier verhält sie sich indifferent. Ein Körper von obiger Zusammensetzung kann sich aus Aldehyd und Blausäure unter Wasseraufnahme nicht bilden. Eine so entstandene Substanz müsste zwei Wasserstoffatome mehr enthalten. Die Vermuthung lag daher nahe, dass das in dem käuflichen Cyankalium enthaltene cyans. Kali die Bildung des analysirten Körpers bedingt habe. Denn 1 Mol. Aldehyd, 1 Mol. Blausäure und 1 Mol. Cyansäure würden, wenn sie sich mit einander verbinden, einen Körper erzeugen von der Zusammensetzung $C_4H_6N_2O_2$. Ein directer Versuch, zur Entscheidung dieser Frage angestellt, bestätigte die Voraussetzung und ergab die Nothwendigkeit der Mitwirkung der Cyansäure bei Bildung des genannten Körpers. Eine weitere Untersuchung des Körpers ergab, dass derselbe identisch ist mit dem von Urech (C.-Bl. 1873. 24) durch Erhitzen von Lacturaminsäure auf 140° erhaltenen *Lactylharnstoff*, obwohl die Angaben dieses Forschers einigermaassen abweichen. Die Identität ergiebt sich namentlich aus den Spaltungsversuchen. Mit Barythydrat auf 145° erhitzt giebt der Lactylharnstoff des Vfs. unter Aufnahme von Wasser kohlens. Ammoniak und Alanin. Dieselben Producte entstehen bei längerem Kochen mit Barythydrat am Rückflusskühler; wenn man aber nur 1/2 Stunde lang mit Barythydrat kocht, so erhält man *Lacturaminsäure*. Mit Silberoxyd verbindet sich der Körper zu einer fast ganz unlöslichen Verbindung, die in Ammoniak löslich ist und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure als ein weisses Pulver gefällt werden kann. Bei 100° verliert dieselbe nicht an Gewicht und ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_4H_5AgN_2O_2$ ausgedrückt. Mit salpetersaurem Silber scheint sich der Lactylharnstoff nicht zu verbinden. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 120.)

Reihe der aromatischen Körper.

J. H. Gladstone, Optische Untersuchungen über *Cymol aus verschiedenen Quellen.* (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 970.)

F. Beilstein u. **A. Kuhlberg**, Ueber die *Nitroderivate des Naphtalins*: Mononitronaphtalin, Dinitronaphtalin, Amidonitronaphtalin, Trinitronaphtalin, Tetranitronaphtalin. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 81; C.-Bl. 1871. 424; 1872. 452; 1873. 517.)

H. Hübner u. **J. Post**, Ueber *Bromtoluole und das Verhalten ihrer Wasserstoffatome.* Erster Theil. 1. *Krystallisirtes Parabromtoluol: α-Parabromsulphitoluol** (Post u. Retschy); *α-Parapromsulphinitrotoluol* (Hässelbarth); *α-Parabromsulphibenzoësäure* (Hässelbarth):

*Die in der Abhandlung gebrauchten Gruppenbezeichnungen haben folgende Bedeutung: SH = [Sulphhydrat] = Hydrosulphyl (wie Hydroxyl) abgekürzt = Sulphyl. S = [Schwefel] = Sulph-; [Sulphäthyl = $(C_2H_5)_2S$]. SO_2 = Schwefligsäureanhydrid = Sulphuryl-, abgekürzt = Sulphryl. SO_2H = Sulpho. SO_2Cl = Sulphurylchlorür = Sulphrylchlorür. $SO_2.OH$ = Sulphi-, (wie Sulphit); z. B. Natriumsulphibenzol statt benzolsulphos. Natrium. $SO_2.OH.O$ = Sulpha (wie Sulphat-).

β-*Parabromsulphitoluol* Retschy, Hässelbarth und Post); β-*Parabromsulphinitrotoluol* (Hässelbarth); β-*Parabromsulphibenzoësäure* (Weiss); *Orthosulphitoluol* (Terry); *Toluolsulphhydrat (Ortho-)* (Post). 2. *Flüssiges Orthobromtoluol: Orthobromsulphitoluol* (Retschy, Müller und Post); *Orthnbromsulphinitrotoluol* (Müller); *Orthobromsulphibenzoësäure* (Retschy); *Metasulphitoluol* Müller). 3. Die *Sulphigruppe* tritt innerhalb weiter Wärmegrenzen an dieselbe Stelle in das krystallisirte Bromtoluol (Weiss). 4. Die *isomeren Abkömmlinge* des Bromtoluols gehen durch Wärme nicht ineinander über (Terry und Retschy.) 5. Ueber die *Stellung* der Bestandtheile in den aus Brom und Toluol gebildeten Bromtoluolen (Hübner). 6. Ueber *Gesetzmässigkeiten* im Krystallwassergehalte (Hübner). 7. Ueber *Molecularverbindungen* (Hübner). 8. Ueber *Werthigkeit* (Hübner). (Ann. Chem. Pharm. **169**. 1.)

B. Rathke u. P. Schäfer, Ueber die *Einwirkung von Sulphocarbonylchlorid auf Amide.* Das Sulphocarbonylchlorid ΘSCl_2 besitzt, wie Rathke früher (C.-Bl. 1872. 547) gezeigt hat, die Eigenschaft, das Anilin und die Amide der Alkoholradicale in Senföle zu verwandeln. Dies veranlasste die Vff. zu einem Versuche, mittels desselben einerseits aus Amidosäuren, andererseits aus Säureamiden zwei neue Classen senfölartiger Körper darzustellen. — *Sulphocarbonylchlorid und Amidobenzoësäure.* Beide geben ein Product, aus welchem durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein in feinen weissen Nadeln krystallisirender Körper: *Schwefelharnstoff-Benzoësäure,* $\Theta S(NH.\Theta_6H_4\Theta\Theta_2H)_2$ erhalten wurde. Diese Säure ist unter dem Namen *Dicarboxylsulphocarbanilid* bereits von Merz u. Weith (C.-Bl. 1870. 661) beschrieben worden. Sie ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, nur wenig löslich in Aether, Chloroform und auch in Schwefelkohlenstoff. Sie beginnt bei 300° zusammenzusinteren und zersetzt sich bei einer um wenige Grade höheren Temperatur. In verdünnten Alkalien ist sie ohne Zersetzung löslich, doch gelang es nicht, krystallisirte Salze zu erhalten. Mit concentrirterer Kalilösung gekocht, wird sie zersetzt unter Bildung von Schwefelkalium. Diese Säure kann auch erhalten werden, indem man Schwefelharnstoff mit Amidobenzoësäure eine Stunde lang im Paraffinbade auf 130° erhitzt. Es entwickelt sich Ammoniak und die Masse nimmt eine dunklere Färbung an; mit heissem Wasser extrahirt, hinterlässt sie ein weisses Pulver von den Eigenschaften der Schwefelharnstoff-Benzoësäure. Digerirt man die Säure, mit Wasser übergossen, einige Stunden hindurch im Wasserbade mit Quecksilberoxyd, so wird ihr Schwefel gegen Sauerstoff eingetauscht, es entsteht die *Harnstoff-Benzoësäure,* $\Theta\Theta(NH.\Theta_6H_4.\Theta\Theta_2H)_2$, welche sich im Wasser auflöst und bei dessen Verdunstung als farblose krystallinische Kruste zurückbleibt. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich. — Ausser dem Hauptproducte wird bei der Einwirkung von Sulphocarbonylchlorid auf Amidobenzoësäure noch *Senföl-Benzoësäure* erhalten und zwar durch weitergehende Einwirkung des Chlorids. Sie schmilzt bei 310° noch nicht. Weiter erhitzt, zersetzt sie sich unter Zurücklassung von viel Kohle und Entwickelung von Anilingeruch. Sie ist eine wahre Säure, welche die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit den Alkalien austreibt. Von Kalilauge wird sie viel leichter zersetzt, als die Schwefelharnstoff-Benzoësäure; wird ihre kalische Lösung mit einem Bleisalze versetzt, so scheidet sich beim Erwärmen augenblicklich Schwefelblei aus. Senföl-Benzoësäure erhält man auch, wenn man Schwefelharnstoff-Benzoësäure mit Salzsäure übergiesst und eine Stunde lang kocht; salzs. Amidobenzoësäure geht in Lösung. Erwärmt man die Säure mit Wasser und Quecksilberoxyd, so wird sie in derselben Weise verändert, wie die Schwefelharnstoff-Benzoësäure; es entsteht Schwefelquecksilber und ein schwefelfreier, in Wasser leicht löslicher Körper, offenbar das Cyansäurederivat, $\Theta\Theta N.\Theta_6H_4.\Theta\Theta_2H$. Mangel an hinreichendem Material verhinderte die Vff., dasselbe eingehender zu untersuchen.

Sulphocarbonylchlorid und Benzamid. Beide Körper wurden in der Absicht, ein Benzoylsenföl darzustellen, in Röhren auf 150° erhitzt. Es entstanden dabei flüchtige Producte, ferner eine breiige Masse, welche nach Benzonitril roch und daneben den Geruch von Schwefelkohlenstoff deutlich erkennen liess. In kochendem Wasser löste sie sich nach vorhergehendem Schmelzen ohne Rückstand auf. Aus der Lösung wurden durch fractionirte Krystallisation nach einander viel unzersetztes Benzamid, geringe Mengen eines bei 99° schmelzenden Körpers von der Zusammensetzung $\Theta_{14}H_{15}N\Theta_4$ (von dem in der nächstfolgenden Mittheilung die Rede sein soll), endlich etwas Salmiak erhalten. Feste schwefelhaltige Producte traten nicht auf. Um die Natur der flüchtigen Reactionsproducte feststellen zu können, wurden in einem zweiten Versuche Benzamid und Sulphocarbonylchlorid in einem Kölbchen im Wasserbade digerirt. Die entweichenden Gase, nachdem sie einen verticalen Kühler passirt hatten, traten in einen Kolben, welcher Wasser enthielt, um das Chlorwasserstoffgas zurückzuhalten. Die nicht absorbirten Gase mussten, um über ihre Menge ein ungefähres Urtheil zu gestatten, durch in einer zweiten Vorlage enthaltenes Wasser entweichen. Es wurden auf ein Molekül Benzamid mehr als 2 Moleküle Sulphocarbonylchlorid angewendet. Während der Erwärmung verwandelte sich das Anfangs breiige Gemisch in eine durchsichtige Flüssigkeit, welche ununterbrochen in reichlicher Menge Chlorwasserstoff- und Kohlenoxysulphidgas ausgab. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte, wurde erkalten gelassen, wobei der Inhalt des Kolbens wieder breiig erstarrte.

Derselbe besass gar nicht mehr den charakteristischen Geruch des $CSCl_2$, obgleich dieses im Ueberschusse angewendet und, wie sich später zeigte, das Benzamid kaum zur Hälfte zersetzt worden war; dagegen trat der Geruch nach Schwefelkohlenstoff und nach Benzonitril deutlich hervor. Während der Operation hatte sich in den vorgelegten Kolben eine nicht ganz unbeträchtliche Menge einer öligen Flüssigkeit angesammelt, deren Dämpfe von den entweichenden Gasen mitgeführt worden waren und in Folge theilweiser Absorption der letzteren (besonders des Chlorwasserstoffes) durch das vorgeschlagene Wasser sich hatten condensiren können. Die Flüssigkeit hatte die Farbe und den Geruch des Sulphocarbonylchlorids, enthielt jedoch nur wenig davon. Als nämlich dasselbe durch Schütteln mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali hinweggenommen wurde, verminderte sich das Volumen des Oeles nur unbedeutend; dabei wurde es farblos und es trat deutlich der Geruch nach Schwefelkohlenstoff hervor. Um diesen zu zerstören, wurde mit alkoholischer Kalilauge digerirt; nach Zusatz von Wasser schied sich dann eine geringe Menge eines schweren Oeles aus, welches am Geruch als Chlorkohlenstoff CCl_4 erkannt werden konnte. Ebenso bestand die Flüssigkeit, welche in dem Kolben zurückgeblieben war, in dem Benzamid und Sulphocarbonylchlorid zusammen erhitzt worden, in der Hauptsache aus Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Als sie von dem beim Erkalten sich ausscheidenden festen Körper getrennt und der Destillation unterworfen wurde, ging bei 40 bis 50° Schwefelkohlenstoff, bei 70 bis 80° Chlorkohlenstoff ziemlich rein über; in der Retorte blieb schliesslich Benzonitril, welches nach wiederholtem Fractioniren den Siedepunkt 191° zeigte. Der Verlauf der Operation war demnach bei Digestion im Wasserbade im Wesentlichen derselbe, wie bei stärkerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren. Es bildeten sich hier wie dort Benzonitril, Kohlenoxysulphid, Chlorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff. Der ausgeschiedene feste Körper aber war nur unverändertes Benzamid; den bei den ersten Operationen erhaltenen Körper $C_{14}H_{15}NO_4$, so wie Salmiak konnten Vff. nicht auffinden.

Bei Einwirkung von Sulphocarbonylchlorid auf Benzamid findet demnach folgende Umsetzung Statt. $CSCl_2$ wirkt auf einen Theil des Benzamides so ein, dass es ihm Wasser entzieht und sich mit diesem umsetzt unter Bildung von Benzonitril, Kohlenoxysulphid und Chlorwasserstoff, während gleichzeitig der grössere Theil des Sulphocarbonylchlorides sich in ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff verwandelt, ohne weiter zur Wirkung zu kommen. Ungefähr drei Viertel des angewendeten Benzamides blieben unangegriffen.

$$C_6H_5 . CO . NH_2 + CSCl_2 = C_6H_5 . CN + CSO + 2HCl \quad 2CSCl_2 = CS_2 + CCl_4.$$

Die höchst auffallende Umlagerung der Atome, welche die zweite Gleichung ausdrückt, erfährt das Sulphocarbonylchlorid nicht, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, wenn man es für sich allein mehrere Stunden lang auf 100—120° erhitzt. Die Vff. vermutheten daher, dass der Chlorwasserstoff oder das Kohlenoxysulphid, welche durch Einwirkung des dem Benzamid entzogenen Wassers auf das $CSCl_2$ entstanden waren, die Umsetzung bedingt hatten. Es wurde dieses noch wahrscheinlicher durch die von dem Einen der Vff. früher gemachte Erfahrung, dass bei der Erhitzung von $CSCl_4$ mit Zink neben anderen Producten auch CS_2 und CCl_4 auftraten, wofür die Erklärung in einer Wirkung des entstandenen Chlorzinks auf das gleichzeitig gebildete $CSCl_2$ gesucht wurde. Um hierüber zu entscheiden, untersuchten die Vff., ob $CSCl_2$, wenn es mit Wasser erhitzt wird, dieselbe Veränderung erfährt; um jedoch eine Zersetzung des Kohlenoxysulphides zu vermeiden, wendeten sie das Wasser in gebundener Form an und zwar als wasserhaltigen Gyps, welchen sie mit Sulphocarbonylchlorid einige Stunden auf 130° erhitzten. Nach Oeffnen des Rohres entwichen grosse Mengen von COS und HCl. Die vom Gyps abdestillirte Flüssigkeit wurde von schwefligsaurem Kali vollständig aufgenommen, bestand also nur aus unzersetztem Sulphocarbonylchlorid; Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff waren nicht entstanden. Somit bleibt nur übrig, seine Zersetzung in letztere beiden als eine Art von Contactwirkung des in Zersetzung begriffenen Benzamids (vielleicht in Folge einer ephemeren Verbindung von $CSCl_2$ mit Benzonitril) anzusehen, wobei, obschon Sulphocarbonylchlorid in grossem Ueberschusse angewendet wurde, der grösste Theil des Benzamids unzersetzt blieb.

Die Verbindung $C_{14}H_{15}NO_4$, deren Auftreten oben erwähnt wurde, verdankt, wie weitere Versuche lehrten, ihren Ursprung der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Benzamid. (Siehe die folgende Mittheilung.)

Die Darstellung eines Benzoylsenföls ist den Vff. also nicht gelungen. Weitere Versuche müssen zeigen, ob andere Säureamide ein günstigeres Resultat ergeben, als das Benzamid. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 101.)

P. Schäfer, Ueber *Dibenzamid*. Beim Erhitzen von Benzamid mit Sulphocarbonylchlorid wurde, wie in vorstehendem Aufsatze erwähnt ist, ein neuer zum Benzamid in naher Beziehung stehender Körper erhalten, unter Umständen, welche vermuthen liessen, dass seine Entstehung auf eine Reaction zwischen diesem und Chlorwasserstoff zurückzuführen sei. Um hierüber zu entscheiden und gleichzeitig die Substanz in reichlicherer Menge zu

gewinnen, hat der Vf. Benzamid, welches in einem Paraffinbade bei 180° flüssig erhalten wurde, mit trockenem Chlorwasserstoffgase behandelt. Letzteres wurde nur sehr langsam absorbirt, während die Anfangs durchsichtige Flüssigkeit sich durch Ausscheidung von Salmiak trübte. Nach 6 Stunden unterbrach man die Operation und löste die wachsartig erstarrte Masse in möglichst wenig heissem destillirten Wasser. Aus dieser Lösung erhielt man mit dem Erkalten derselben eine nicht unerhebliche Menge von Benzoësäure in schönen Nadeln, hierauf nach weiterem Eindampfen unzersetztes Benzamid, dessen Gewicht ungefähr die Hälfte des angewendeten betrug. Schliesslich krystallisirte in verhältnissmässig sehr geringer Menge der vorerwähnte Körper in durchsichtigen Blättern, in Zusammensetzung und Eigenschaften übereinstimmend mit dem durch ΘSCl_2 erhaltenen. Die Mutterlauge erhielt reichliche Mengen von Salmiak. Der Körper schmilzt bei 99°. Er ist ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich auch in Alkohol, Aether und Chloroform. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Beim Kochen selbst mit verdünnten kohlensauren Alkalien tritt Zersetzung ein, es entweicht Ammoniak und es bildet sich Benzoësäure.

Die Zusammensetzung ist die eines mit 2 Mol. Wasser krystallisirten Dibenzamids $NH(\Theta_7H_5\Theta)_2 + 2H_2\Theta$. Bedenkt man, dass bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Acetamid Diacetamid entsteht, so kann man nicht wohl daran zweifeln, dass die Verbindung in dieser Weise aufzufassen ist. Freilich musste es wünschenswerth erscheinen die Formel durch Analyse der wasserfreien Verbindung zu verificiren. Zu diesem Behufe wurde das wasserhaltige Dibenzamid zunächst zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, wobei bereits Sublimation begann; dann wurde es in einem Schälchen, welches mit einem gewölbten Glase bedeckt war, im Sandbade vorsichtig stärker erhitzt und das gesammelte Sublimat untersucht. Dasselbe hatte grosse Aehnlichkeit mit Benzoësäure, mit der es auch im Schmelzpunkte sehr nahe übereinstimmte, und der Stickstoffgehalt erwies sich so gering (1,7—1,9 p. c.), dass derselbe nur einer Beimischung zugeschrieben werden konnte. Es war offenbar eine Zersetzung eingetreten, wahrscheinlich in folgender Weise:

$$NH(\Theta_7H_5\Theta)_2 + 2H_2\Theta = \Theta_7H_6\Theta_2 + NH_2.\Theta_7H_5\Theta + H_2\Theta.$$

Es blieb nun zur Darstellung des wasserfreien Dibenzamids noch der Weg übrig, dass man geschmolzenes Benzamid durch lange fortgesetzte Behandlung mit HCl möglichst vollständig umwandelte, in wasserfreiem Aether löste und Benzamid und Dibenzamid durch Krystallisation aus Aether zu trennen suchte. Es schieden sich beim Verdunsten der Lösung neben schuppigen Krystallen des ersteren schön ausgebildete zu Drüsen vereinigte rhombische Säulen aus, welche aber bei weiterem Verdunsten, unzweifelhaft durch Anziehung von Wasser aus der Luft, wieder verschwanden. Es wurden dann wieder die Krystalle der wasserhaltigen Verbindung erhalten. Leider hatte der Vf. es unterlassen, die ätherische Lösung vor Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft dadurch zu schützen, dass er sie im Vacuum über Schwefelsäure verdunstete. Eine Wiederholung des Versuches muss auf eine spätere Zeit verschoben bleiben.

Es wurde oben angeführt, dass aus der wässrigen Lösung des mit Chlorwasserstoffgas behandelten Benzamids reichliche Mengen von Benzoësäure krystallisirten. Wenn, statt in Wasser, in Aether gelöst wurde, trat dieselbe nicht auf, sie ist also in den ursprünglichen Reactionsproducten nicht enthalten, wie es denn ja auch beim Zusammentreffen von Benzamid mit trockenem Chlorwasserstoffe an einer Quelle für das Hydroxyl mangelt. Es entsteht die Benzoësäure vielmehr erst beim Erhitzen mit Wasser aus dem Benzamid oder Dibenzamid unter Mitwirkung des diesen anhaftenden Chlorwasserstoffes:

$$NH_2.\Theta_7H_5\Theta + HCl + H_2\Theta = \Theta_7H_6\Theta_2 + NH_4Cl,$$

wodurch sich denn auch das Auftreten auffallend grosser Mengen von Chlorammonium in der wässrigen Lösung erklärt. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 111.)

J. Kachler, Studien über die *Verbindungen aus der Camphergruppe*. 4. Abhandlg. — *Pimelinsäure; Sulphocamphylsäure* (Sulphocamphersäure); *Theoretische Betrachtungen* über die Constitution der Verbindungen aus der Camphergruppe. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 168.)

H. Hlasiwetz u. **J. Habermann,** Ueber die *Proteïnstoffe*. Ausführliche Mittheilung. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 150; C.-Bl. 1873. 407.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

Aug. Vogel u. **Ludw. Raab,** Ueber das *Verhältniss der Camphergruppe zu dem Pflanzenleben*. Die belebende Wirkung des Camphers auf abgeschnittene Pflanzentheile ist zuerst von Barton (1798) beobachtet worden. Die Versuche der Vff. haben aber gezeigt, dass die Folgerungen, welche der Genannte gezogen hat, etwas übertrieben sind. Allerdings übt der Campher auf manche Vegetabilien eine fördernde Wirkung der Vegetation aus, dagegen auf andere Pflanzengattungen gar keine und auf einzelne gar eine schädliche. Bei Weitem günstiger ist er in seinem Verhalten auf die Keimkraft der Samen. Hier hat sich gezeigt, dass der Keimvorgang durch Campher nicht blos wesentlich beschleunigt, sondern auch die theilweise erloschene Keimkraft wieder erweckt wird, und zwar fast ohne

Ausnahme. Eine ähnliche Wirkung zeigte terpentinölhaltiges Wasser; allein die fördernde Wirkung des letzteren bezieht sich nur auf den Keimvorgang selbst, sie hört schon nach wenigen Tagen auf und schlägt bald in das Gegentheil um. (N. Rep. Pharm. **22.** 545.)

M. J. Rossbach, Ueber die Einwirkung der *Alkaloide auf die organischen Substrate des Thierkörpers.* Die Einwirkung der Alkaloide auf den Organismus der höheren Thiere ist seit Kölliker's bahnbrechenden Untersuchungen über Opium, Curare, Coniin, Strychnin, Nicotin Gegenstand eifrigster Bearbeitung geworden, allerdings nur in einer Richtung, indem man das Hauptaugenmerk auf die Erforschung ihrer sogen. entfernteren Wirkungen, auf die durch die Alkaloidvergiftung verursachte Veränderung der Functionen richtete. Dagegen hat man fast noch keine Versuche gemacht, zu erforschen, wie sich die Alkaloide zu den Körpersubstanzen selbst verhalten. Eine Reihe von bereits bekannten Thatsachen ist geeignet, uns über die Grundursachen der Alkaloidvergiftung einen Fingerzeig zu geben: 1. Die Alkaloide, besonders das Strychnin und Chinin, hemmen verschiedene Zerlegungsvorgänge mit grosser Energie und bei so starken Verdünnungen, dass sie in dieser Beziehung fast von keinem anderen Mittel übertroffen werden. Sie hemmen die Fäulniss des Fleisches, oder heben dieselbe, wenn sie bereits eingetreten ist, wieder auf. Sie hemmen oder unterdrücken die alkoholische, die Buttersäuregährung, die Umsetzung des Stärkemehles durch Diastase, die des Amygdalin durch Emulsin, der Myronsäure durch Myrosin etc. (Buchheim und Engel, Pavesi, Binz). — 2. Die Alkaloide sind heftige Protoplasmagifte und tödten zum Theil in ausserordentlichen Verdünnungen die niedersten Organismen, Protozoen, Infusorien, weisse Blutkörperchen (Binz, Herbst, Scharrenbroich). — 3. Diese tödtliche Einwirkung auf die niedersten Organismen ist bedingt durch die von den Alkaloiden bewirkte Aufhebung der Oxydationsfähigkeit des Protoplasma (Rossbach). Vf. wies dies für Strychnin, Veratrin, Chinin, Digitalin, Atropin nach, indem er die Infusorien in ihrem Verhalten gegen die verschiedensten Arzneimittel und physikalischen Agentien einer vergleichenden Untersuchung unterwarf und in ihren Bewegungsorganen, namentlich aber in der contractilen Blase ein äusserst feines Reagens auffand. Da die Fäulniss, die alkoholische, die Buttersäuregährung durch die Gegenwart solcher niederen Organismen bedingt ist, so liegt es nahe, die Fäulniss- etc. hemmende Wirkung der Alkaloide von der protoplasma-tödtenden abzuleiten. Es sind aber auch die Fäulniss- und Gährungsvorgänge selbst nichts anderes, als Oxydationsprocesse. Ob nun zum Zustandekommen dieser Processe die Gegenwart niedriger Organismen nöthig ist, oder nicht, so haben wir für die fäulnisshemmende sowohl, wie für die protoplasmatödtende Wirkung der Alkaloide nur eine und dieselbe Grundlage erkannt: die Aufhebung der Oxydationsfähigkeit. 4. Aber auch bei den höheren Thieren weisen Beobachtungen darauf hin, dass die Alkaloide eine ähnliche Einwirkung auf ihre Körperbestandtheile ausüben, wie auf die niederen Thiere und auf die faulenden und gährenden Stoffe. Am meisten ist in dieser Beziehung der Einfluss des Chinins, seltener der der übrigen Alkaloide untersucht worden. (Binz u. Müller.) Chinin schwächt die Ozonreaction, die man im Thierblute beim Eintauchen von Guajacpapierstreifen erhält, wesentlich ab, und zwar sowohl, wenn das Chinin dem frisch gelassenen Blute zugesetzt wird, als auch, wenn es in den Kreislauf des noch lebenden Thieres eingebracht worden ist (A. Schmidt, Binz). Chinin hemmt die Ozonübertragung durch Hämaglobin (Binz, M. Müller). Die energische Säurebildung, welche sich in frischem Blute unter dem Einflusse der Luft und der Mitwirkung der rothen Blutkörperchen vollzieht, wird durch den Zusatz schon minimaler Quantitäten eines neutralen Chininsalzes messbar eingeschränkt (Zuntz). Beim Eiter, der nach Klebs ozonerzeugend wirkt, wird durch Chinin die Ozonbildung herabgesetzt (Binz). Sowohl die Oxydation des Blutes mit dem atmosphärischen Sauerstoffe, als auch die Bildung und Ausscheidung der Kohlensäure wird durch viele Alkaloide gehemmt (Harley). Das venöse Blut mit Chinin vergifteter Thiere ist immer von dunklerer Farbe, als das der nicht vergifteten Controllthiere; ersteres röthet sich mit Luft geschüttelt nur unvollständig (Waldorf). Chinin ruft thermometrisch leicht nachweisbare Herabsetzung der Oxydationsvorgänge innerhalb der thierischen Säfte hervor. Diese temperaturerniedrigende Wirkung ist unabhängig von dem moderirenden Wärmecentrum (Naunyn u. Quincke, Binz). Wie man sieht, sprechen alle angeführten Beobachtungen dafür, dass auch bei den höheren Organismen durch die Alkaloide der Oxydationsprocess in den Körpersäften unter gleichzeitiger Hemmung oder Aufhebung der Ozonbildung herabgesetzt wird.

Wenn wir nun auch den Fall setzen, dass wir hiermit an das erste Glied in der Kette der Alkaloidwirkung gelangen, und dass die functionellen Erscheinungen nach Alkaloidvergiftung nur die Folge dieser Grundwirkung wären, so ist es klar, dass wir den Gegenstand dennoch nicht nach allen Richtungen beherrschen. Es ergeben sich im Gegentheil eine Reihe neuer Fragen, die beantwortet werden müssen: Welche Substanzen des Protoplasma und des thierischen Körpers überhaupt sind es, auf welche die Alkaloide oxydationshemmend einwirken? Durch welchen Vorgang wird an diesen Substanzen die Oxydation herabgesetzt oder ganz aufgehoben? Versetzen die Alkaloide diesen Protoplasmastoff in einen Zustand, dass er nicht mehr oxydationsfähig ist, oder wirken sie etwa in der Weise,

dass sie z. B. die Diffusionsvorgänge in der Zellmembran so umändern, dass kein Sauerstoff mehr zum Protoplasma geführt werden kann? In welcher Weise schwächen die Alkaloide die Ozonreaction?

Um zur Beantwortung dieser Frage zu gelangen, hat Vf. verschiedene Alkaloide auf Hühnereiweiss, die Albuminate der Muskelflüssigkeit, die Albuminate des Blutserums und auf Hämoglobin einwirken lassen und auch noch speciell das Verhalten des Albumins zum Ozon bei Alkaloideinwirkung studirt. Die Resultate dieser umfangreichen Untersuchung stellt er selbst in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die in gelöstem Zustande in den verschiedenen Körpergeweben und im Protoplasma vorhandenen Albuminate wurden durch die Alkaloide in bestimmter Weise beeinflusst und verändert. Schon bei einer Temperatur von 30—40° C. verlieren sie ihre Affinität zum Ozon. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur, die aber weit unter der Gerinnungstemperatur des gewöhnlichen Eiweisses steht, verlieren sie ihre Löslichkeit, indem sich Alkaloidalbuminate bilden. — 2. Diese Veränderung der Eiweisskörper, im Wesentlichen allen Alkaloiden gegenüber gleich, unterliegt je nach Alkaloid und Eiweissart mannigfachen Variationen. — 3. Die Alkaloide, indem sie die Eigenschaft des Hämoglobins als Ozonerzeuger und -träger nicht verändern, binden nur das Ozon fester an das Hämoglobin, und lassen es nicht so leicht an andere Körper übertreten. — 4. Die Herabsetzung der Oxydationsfähigkeit des Protoplasmas durch die Alkaloide ist also durch 2 Momente bedingt: durch die beschriebene Veränderung der Albuminate und die festere Bindung des Ozons in dem Hämoglobin. (N. Rep. Pharm. **22**. 512.)

W. Hildwein, Die *Ditarinde und das Ditain.* (Pharm. C.-H. **14**. 217.)

Fischer, Ueber die *Verwerthung städtischer Abfallstoffe.* (Mitth. d. hannov. Gew.-Ver. 1873. 199.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Ludwig, Ueber den *Atakamit.* (Ann. Chem. Pharm. **169**. 74; C.-Bl. 1873. 536.)

K. Haushofer, Ueber die *Constitution natürlicher Silicate.* (Ann. Chem. Pharm. **169**. 131.)

Gr. Williams, Untersuchungen über das specifische Gewicht, Farbe und Entstehung der *Smaragde und Berylle.* (Philos. Magaz. [4] **46**. 314.)

Herm. Mäder, Chemische Untersuchung *thüringischer Schiefer* aus der Nähe von Lehesten bei Gräfenthal. 1. Theil: Analytische Methoden und Belege. (Arch. Pharm. [3] **3**. 197.)

Max v. Pettenkofer, Ueber den *Kohlensäuregehalt der Grundluft* im Geröllboden von München in verschiedenen Tiefen und zu verschiedenen Zeiten. Diese Untersuchungen sind die Fortsetzung der früher (C.-Bl. 1873. 53) von dem Vf. zu gleichem Zwecke angestellten. Sie erstrecken sich vom November 1871 bis October 1872. Es wurde nur in 2 Tiefen untersucht: 4 Met. und 1½ Met. unter der Oberfläche. Folgendes sind die Mittel aus einer grösseren Zahl von Beobachtungen, welche sich eingeklammert hinter dem Monatsnamen finden.

Datum	Kohlensäuregehalt der Grundluft in 1000 Volumtheilen		Datum	Kohlensäuregehalt der Grundluft in 1000 Volumtheilen	
	4 Mtr. tief	1½ Mtr. tief		4 Mtr. tief	1½ Mtr. tief
1871 Nov. (9)	6,693	5,472	1872 Mai (10)	11,813	8,775
„ Dec. (6)	6,048	4,125	„ Juni (11)	18,718	11,983
1872 Jan. (12)	5,312	3,864	„ Juli (14)	26,110	14,547
„ Febr. (10)	5,369	4,176	„ Aug. (9)	19,724	10,308
„ März (7)	6,552	3,593	„ Sept. (9)	17,288	11,156
„ Apr. (10)	7,825	5,641	„ Oct. (12)	12,338	8,227

Aus diesen Resultaten ergiebt sich zunächst, dass der zeitliche Rhythmus in den beiden Jahren 1871—1872, soweit er sich in dem mittleren Kohlensäuregehalte der einzelnen Monate ausspricht, sich ziemlich parallel geblieben ist. In beiden Jahren fällt das Minimum in den Winter, das Maximum in den Sommer. Was aber sehr unerwartet kam, ist der ungleich höhere absolute Kohlensäuregehalt des zweiten Jahres, gegenüber dem ersten. An der Stelle, wo die Röhren im Boden stecken, hat sich nicht das Geringste geändert, und auch nicht in der nächsten Umgebung. Es ist von oben bis unten derselbe Kiesboden geblieben, wie er von Anfang war. Auch die Temperaturverschiedenheiten der beiden Jahre sind nicht entfernt so gross, dass man daraus den Unterschied in der Kohlensäuremenge der beiden Jahre erklären könnte. Auch in den übrigen meteorologischen Vorgängen über dem

Boden findet man vorläufig keinen Anhaltspunkt der Erklärung: es bleibt nichts übrig, als weiter zu beobachten und zuzuwarten. Nimmt man aus den Monatsmitteln die Jahresmittel und vergleicht sie, so findet man in der grössten Tiefe von 4 Met. für

das erste Jahr ein Mittel von 6,73 pro mille
„ zweite „ „ „ „ 11,81 „ „

das ist im zweiten Jahre durchschnittlich 75 p. c. mehr Kohlensäure als im ersten. Trennt man nach Jahreszeiten, so bleibt der Unterschied im gleichen Sinne:

Jan. bis März	1871 betrug das Mittel	3,914;	1872: 5,744
April „ Juni	„ „ „ „	5,546;	„ 12,758
Juli „ Sept.	„ „ „ „	12,742;	„ 21,040.

Der Unterschied der Jahre 1871 und 1872 liesse sich in Worten demnach so ausdrücken, dass im Jahre 1872 schon im Winter so viel Kohlensäure im Boden sich fand, als 1871 im Frühlinge, und im Frühlinge 1872 schon so viel, wie im Sommer 1871. Der grösste relative Unterschied fällt auf den Frühling (5,5 : 12,7, was einem Plus von 130 p. c. für 1872 entspricht). Was aus den bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand hervorgeht, ist auffallend genug, um die Untersuchungen fortzusetzen. Wenn schon die Menge Kohlensäure in der zwischen den groben Rollsteinen des Münchener Bodens eingeschlossenen Luft so gross ist, wie sie Niemand erwartet hatte, so überrascht die verschiedene Menge in verschiedenen Jahren noch mehr. Man sieht, dass sich im Boden unter unseren Füssen Processe abspinnen, von denen wir bisher kaum eine Ahnung gehabt haben.

Dass eine Verschiedenheit in der Bodenbeschaffenheit grosse Verschiedenheiten im Kohlensäuregehalte der Bodenluft bedingt, hat bereits

H. Fleck durch seine Beobachtungen in Dresden über *denselben Gegenstand*, welche seit 1872 angestellt werden, dargethan. Fleck hat Pettenkofer die bis jetzt an zwei verschiedenen Versuchsstellen erhaltenen Resultate mitgetheilt und Folgendes sind die Mittelzahlen.

Versuchsstation im botanischen Garten zu Dresden.

Datum	Kohlensäuregehalt d. Grundl. in 1000 Volumtheilen			Datum	Kohlensäuregehalt d. Grundl. in 1000 Volumtheilen		
	6 Mtr.	4 Mtr.	2 Mtr.		6 Mtr.	4 Mtr.	2 Mtr.
1872 Jan.	28,1	19,4	7,94	1872 Juli	50,0	44,9	32,5
„ Febr.	20,4	15,9	5,2	„ Aug.	65,6	56,5	47,6
„ März	29,5	22,1	10,3	„ Sept.	64,0	55,2	39,6
„ April	33,1	28,5	20,2	„ Oct.	67,3	49,0	26,5
„ Mai	35,5	34,1	27,6	„ Nov.	76,2	48,9	23,9
„ Juni	45,1	38,9	30,6				

Versuchsstation auf dem rechten Elbufer.

Datum	Kohlensäuregehalt d. Grundl. in 1000 Volumtheilen			Datum	Kohlensäuregehalt d. Grundl. in 1000 Volumtheilen		
	6 Mtr.	4 Mtr.	2 Mtr.		6 Mtr.	4 Mtr.	2 Mtr.
1872 Mai	2,91	4,17	4,74	1872 Sept.	4,68	5,16	5,13
„ Juni	3,61	5,10	5,67	„ Oct.	3,45	3,50	3,64
„ Juli	5,20	6,41	7,48	„ Nov.	2,92	2,78	2,27
„ Aug.	5,84	6,60	7,93				

Diese Zahlen von Fleck bieten in mehrfacher Hinsicht ein grosses Interesse. Der Dresdner Boden im botanischen Garten enthält offenbar eine viel grössere Menge Kohlensäure als der Münchener Boden. Auch in Dresden, wenigstens an dieser Stelle, nimmt der Kohlensäuregehalt der Grundluft von oben nach unten zu, aber schon 2 Met. unter der Oberfläche ist er viel grösser als in München in 4 Met. Tiefe. Anders ist es auf der zweiten Versuchsstation auf dem rechten Elbufer. Diese Station befindet sich auf einem Sandhügel

dessen Oberfläche mit Wald (Föhren) bedeckt und seit Menschengedenken unverändert, und namentlich ungedüngt geblieben ist. Hier nimmt der Kohlensäuregehalt von oben nach unten ab, ein Zeichen, dass die Kohlensäurebildung wesentlich auf die oberen Schichten beschränkt ist. Bei den im botanischen Garten ausgeführten Beobachtungen hat Fleck auch noch in der Regel in jedem Monate einmal den Sauerstoffgehalt der Grundluft bestimmt, woraus sich ergiebt, dass in dem Maasse, wie die Kohlensäure zunimmt, der Sauerstoff abnimmt, ein sicheres Zeichen, dass die Kohlensäure wirklich von Oxydationsprocessen im Boden herrührt. v. Pettenkofer fügt diesen Untersuchungen schliesslich noch die Bemerkung hinzu, dass Kohlensäurebestimmungen der Grundluft bei gegebener Bodenbeschaffenheit ein werthvolles Maass dafür sein können, was man bisher ganz unbestimmt mit Verunreinigung oder Imprägnirung des Bodens bezeichnet habe, etwa ähnlich, wie man in einem von Menschen bewohnten Raume aus der Höhe des Kohlensäuregehaltes der Luft auf die Ueberfüllung des Raumes mit Menschen schliesst. Es wird sich zeigen, ob in überfüllten und unreinlichen Stadttheilen die Kohlensäuremenge im Boden wirklich um so viel grösser ist, als in dünn bevölkerten und reinlicher gehaltenen.

Noch sei bemerkt, dass auf Anregung des ärztlichen Vereins in München die Errichtung zweier Stationen für die Beobachtung der Grundluft und der Bodenwärme in den beiden Krankenhäusern, rechts und links der Isar und bei dem Kriegsministerium in den sieben Kasernen Münchens beschlossen ist, so dass künftig in München an 10 verschiedenen Stellen beobachtet werden wird. (N. Rep. Pharm. **22.** 483.)

7. Analytische Chemie.

S. W. Johnson, Ueber die *Bestimmung des Stickstoffes*. (Ann. Chem. Pharm. **169.** 69; C.-Bl. 1873. 282.)

W. C. May, Ueber die *Bestimmung des Bleies als Superoxyd*. (Sill. Amer. Journal [3] **6.** 255.)

Paul Liborius, Beiträge zur *quantitativen Eiweissbestimmung*. Eine Prüfung der verschiedenen Methoden der Eiweissbestimmung hat dem Vf. Folgendes ergeben: 1. Sowohl die Scherer'sche als auch die Berzelius'sche Methode geben zu niedrige Resultate, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil bei ihnen gewisse Eiweissmodificationen sich der Bestimmung entziehen können. 2. Gegenwart von Salzen und gewissen Säuren (in Bezug auf ihre Quantität innerhalb bestimmter und zwar nicht sehr enger Grenzen) hindert die Fällung des durch Kochen überhaupt fällbaren Eiweisses in keiner Weise, sondern ist sogar nothwendige Bedingung zum Zustandekommen einer möglichst vollständigen Fällung. 3. Die Methode der Fällung durch Alkohol giebt gegenwärtig noch die genauesten Resultate. 4. Die Haebler'sche Methode ist ihrer zu grossen Ungenauigkeit wegen nicht brauchbar. 5. Die Hoppe-Seyler'sche Methode der Bestimmung mittels des Polarisationsapparates ist gleichfalls nicht wohl anwendbar, weil einmal der spec. Drehungswinkel für Eiweiss nach Controlversuchen der Scherer'schen und Berzelius'schen Methoden berechnet ist und weil andererseits es höchst wahrscheinlich ist, dass im Harne verschiedene Eiweissmodificationen mit verschiedenem specifischen Drehungsvermögen nebeneinander vorkommen können. 6. Die Anwendung der Méhu'schen Methode ist zu verwerfen, weil die Filtration bei ihr zu lange dauert, und schliesslich die Resultate doch viel zu grosse Fehler zeigen. 7. Das reine Serumalbumin, wie es aus dem Blute gewonnen wird, ferner das Caseïn der Milch und das Hühnereiweiss scheinen mit dem Tannin unter einem bestimmten Verhältnisse eine Verbindung einzugehen; bei diesen Eiweissformen ist es möglich, durch Titriren mit Tanninlösung den Eiweissgehalt nahezu richtig zu bestimmen. Die Gründe, welche die Anwendung dieser Titrimethode auf eiweisshaltigem Harne vorläufig noch unmöglich machen, basiren auf noch unbekannten Thatsachen. (N. Rep. Pharm. **22.** 181.)

L. Girgensohn, Zur *Albuminometrie* und zur Kenntniss der *Tanninverbindungen der Albuminate*. Vf. hat es unternommen, die Arbeit von Liborius (s. d. vor. Notiz) zu prüfen, wobei sich zunächst herausstellte, dass die Titrirmethode mit Tanninlösung in der That der ungenauen Resultate wegen auf eiweisshaltigem Harne nicht anwendbar ist. Ferner wurde gefunden, dass aus eiweisshaltigen Flüssigkeiten durch Tannin alle Eiweisskörper gefällt, aus den dabei gebildeten gerbs. Albuminaten aber durch Auskochen mit Alkohol sämmtliches Tannin wieder entfernt werden kann, wobei nur Eiweiss und, wo es sich um Harn handelt, mitunter etwas Harnsäure hinterbleiben. Hiermit ist eine Methode gegeben, die ebenso genaue Resultate giebt, wie die Alkoholfällung und praktisch mindestens vielleicht ebenso leicht ausführbar wie diese ist. Man versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Volumens einer ca. 20 procentigen Kochsalzlösung, dann mit so viel Tanninlösung, dass eine vollständige Fällung erzielt wird. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, zuerst zur Entfernung des Kochsalzes mit destillirtem Wasser und dann so lange mit kochendem Alkohol ausgewassen, bis im Filtrate kein Tannin mehr nachzuweisen ist. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen und giebt unmittelbar die

Menge des vorhandenen Eiweisses. Für die eiweisshaltigen Harne würde es sich, wenn man ein sehr genaues Resultat braucht, empfehlen, vorher die Harnsäure durch Ansäuren mit etwas Essigsäure und Stehenlassen in der Kälte zu entfernen. (N. Rep. Pharm. **22**. 557.)

Kleine Mittheilungen.

Neue Reaction auf Carbolsäure, von Ch. Rice. Man bringe in ein 5zölliges Reagensglas etwa 10 Gran gepulvertes chlorsaures Kali, schütte darauf etwa 1 Zoll hoch conc. Salzsäure und lasse das Chlorgas sich 1 Min. lang entwickeln. Dann verdünne man mit $1^1/_2$ Vol. Wasser und entferne das im oberen Theile des Reagensglases enthaltene Chlorgas durch Ausblasen (mittels einer gebogenen Röhre) und giesse darauf Liquor Ammonii hinzu, unter Vermeidung jedes Schüttelns, so dass der letztere auf der Flüssigkeit $^1/_2$ Zoll hoch aufsteht und entfernt die weissen Salmiaknebel durch Blasen in der angegebenen Weise. Man giebt nun einige Tropfen der auf Carbolsäure zu prüfenden Flüssigkeit durch allmäliges Zufliessenlassen an den Wandungen der Röhre hinzu. Ist Phenol vorhanden, so färbt sich die vorher farblose Ammoniakschicht je nach der vorhandenen Menge dunkelbraun, rothbraun, blutroth oder rosenroth. Die Farbe erscheint zuerst, wenn viel Phenol vorhanden, an der Spitze, wenn wenig zugegen, unterhalb des Berührungspunktes der beiden Flüssigkeitsschichten in Form eines farbigen Ringes. Man kann damit 1 Thl. Carbolsäure in 12000 Thln. Flüssigkeit erkennen. Diese der Reaction von Wagner sich eng anschliessende Farbenprobe kann natürlich nicht zur Unterscheidung von Carbolsäure und Kreosot benutzt werden. (N. Jahrb. Pharm. **39**. 334.)

Technische Notizen.

Ueber die Photolithographie, von Geymet. (Schluss). Das Verfahren geht den obigen Weg, wenn die Belichtungszeit getroffen war. War die Belichtung zu kurz, so schwimmt beim Eintauchen in Wasser die ganze Farbschicht herunter und lässt höchstens eine schwache graue Zeichnung zurück. In diesem Falle muss man von Neuem beginnen. Hat man zu lange belichtet, so lässt die Farbschicht nur schwer vom Steine los; im Wasser wird das Bild zwar sichtbar, aber es gelingt der Walze kaum, die Linien rein zu erhalten. Durch nochmaliges Eintauchen in das saure Gummiwasser (aber nur eine Secunde), und fortgesetztes Walzen werden oft noch sehr schöne Resultate erhalten. Die Bilder, welche Anfangs durch einen grauen Ton verschleiert sind, bringt man meist durch anhaltendes Walzen noch in Ordnung. Es ist daher immer besser, etwas zu lange als zu kurz zu belichten. Es ist zwar ganz hübsch, wenn man gleich beim Eintauchen des Steines in Wasser ein klares Bild sieht; aber wenn die Belichtung etwas zu kurz war, verlieren sich bei der Entwickelung stets Theile der Zeichnung. Wenn man mit dem Bilde zufrieden ist, lässt man den Stein ruhig über Nacht trocknen. Die Farbe gewinnt dadurch bedeutend an Festigkeit. — *Gummiren und Ansäuern; Anwendung des Terpentinöles.* Dickes Gummiwasser muss man immer im Laboratorium vorräthig halten. Man nimmt den Stein, nachdem er über Nacht gestanden, übergiesst ihn mit Gummiwasser und reibt dies mit dem Ballen der Hand recht in die Poren des Steines hinein. Dann trocknet man den Stein durch Abreiben und lässt ihn wieder einige Stunden ruhen. Darauf wäscht man unter dem Krahnen oder in einem mit Wasser gefüllten Gefässe das Gummi möglichst vollständig wieder ab. Die Säure braucht nicht so stark zu sein, wie beim lithographischen Verfahren. Man versetzt das Wasser mit so viel Salpetersäure, dass es sauer schmeckt. Dies Wasser lässt man eine Minute lang einwirken; wenn die Zeichnung angegriffen wird, muss man die Säure sofort abspülen. Die Säure reinigt den Stein und entfernt alle fremden Stoffe. Die lithographische Farbe bildet mit dem Steine eine Kalkseife. Die Säure soll diese Seife zersetzen und das Fett frei machen. Man wäscht nunmehr reichlich mit Wasser ab, und nach dem Trocknen ist der Stein druckfertig. In der Lithographie wird der Stein nach dem ersten Farbegeben mit Terpentinöl abgewaschen. Es bleibt kaum eine Spur der Zeichnung zurück, die aber wieder Farbe annimmt. Das Bild kommt dadurch reiner und klarer. In der Photographie unterlässt man diese Manipulation, weil sie hier schädlich ist. Wenn mit der Zeit beim Drucken die Striche dick werden, entfernt man auch die Zeichnung mit Terpentinöl und walzt sie nach dem Abwaschen neu ein.

8. *Das Umkehren der Negative.* Bei dem hier beschriebenen Verfahren, wie auch beim Lichtdrucke kommen umgekehrte Negative zur Anwendung. Die Negative in Halbton für den Lichtdruck müssen ebenso beschaffen sein, wie für den Silberdruck. Ein Negativ, welches auf Eiweisspapier schöne kräftige Abdrücke liefert, ist auch beim Lichtdrucke verwendbar. Hat man aber Strichzeichnungen zu reproduciren, so muss man, namentlich beim Transportverfahren, Negative anwenden, die im Fond sehr dicht, in der Zeichnung durchaus klar sind. Mit solchen Negativen

ist die Photolithographie wahres Kinderspiel, nach trüben schleierigen Negativs aber erhält man durchaus kein günstiges Resultat. Wie man geeignete Negative erhält, wird später angegeben. Umgekehrte Negative erhält man, indem man, wie oben beschrieben, durch die Glasscheibe belichtet. Besser aber ist es, ganz vom Glase abzugehen und die Negative auf Ledercollodion oder Gelatine zu übertragen. Die geringe Dicke dieser Schicht gestattet die Abdrücke sowohl von der einen wie von der anderen Seite zu nehmen, so dass man in der Wahl der Methode, ob mit oder ohne Transport, nicht beschränkt ist. Auch kann man alsdann mehrere Blätter gleichzeitig auf einer grossen Platte copiren, was mit Glasplatten, deren verschiedener Dicke wegen, nicht möglich ist.

9. *Negative auf Ledercollodion.* Auf Ledercollodion werden die Negative in folgender Weise übertragen. Wenn das Negativ ganz trocken ist, übergiesst man es mit einer 10 procent. Auflösung von Gelatine. Man lässt die Gelatine trocknen und überzieht sie mit Ledercollodion. Dann wäscht man die Schicht ab, bis das Wasser gleichmässig überläuft und lässt trocknen. Es genügt nun, das Negativ rundum 5 bis 6 Mmtr. vom Rande mit einem scharfen Messer zu durchschneiden. Die Bildschicht lässt sich dann leicht vom Glase herunterziehen. Die Schicht muss jedoch ganz trocken sein.

10. *Leder-Collodion.* Aether 62°, 500 Cub.-Cmtr.; Alkohol 36°, 500 Cub.-Cmtr.; Collodionwolle 2 Grm., Ricinusöl 5 Grm.

Das Ricinusöl setzt man erst zu, wenn sich die Wolle gelöst hat; man schüttelt das Collodion tüchtig um. Am besten bereitet man das Collodion im Voraus; es hält sich lange Zeit. Durch den Zusatz von Ricinusöl wird die Collodionschicht geschmeidig.

11. *Negative auf Gelatineschichten.* Diesem von Jeanrenaud empfohlenen Verfahren giebt Geymet den Vorzug. Das fixirte Negativ wird gewaschen und getrocknet. Man firnisst die Ränder und taucht es in eine Schale mit Wasser 1000 Grm., Salzsäure 50 Grm.

Wenn die Schicht gelockert ist, was man leicht beim Bewegen der Schale wahrnimmt, nimmt man das Negativ vorsichtig heraus und legt es in eine Schale mit reinem Wasser. Nach einigen Minuten nimmt man es heraus und lässt es trocknen. Diese Manipulation dient nur dazu, den innigen Contact von Glas und Schicht zu lockern, nicht sie abzulösen. Im Wasserbade löst man: Wasser 100 Grm., Gelatine-Grenetine 10 Grm., Reines Glycerin 5 Cub.-Cmtr.

Das trockne Negativ wird mit folgendem Collodion übergossen: Alkohol von 40° 100 C.-C., Aether von 63° 100 C.-C., Collodionwolle 4 Grm., reines Glycerin 100 C.-C. Wenn dieser Collodionüberzug ganz trocken ist, klebt man Streifen Papier um das Negativ, biegt diese auf und klebt sie an den Kanten zusammen, so dass man eine Schale erhält, deren Boden das Negativ bildet. In diese provisorische Schale giesst man die Gelatine. Nach dem Trocknen der Gelatine durchschneidet man die Ränder der Schicht mit einem scharfen Messer und zieht das Negativ vom Glase ab. Damit es sich nicht aufrollt, legt man es einige Tage in eine Presse. Eine dünnere Schicht erhält man, wenn man das Negativ erst mit Gelatine von 3 p. c. und dann mit Collodion von 1 p. c. übergiesst und jede Schicht in der Wärme trocknet. Das Ablösen ist dann in einer Viertelstunde beendet.

12. *Die Umkehrung alter Negative.* Das Umkehren alter Negative, oder richtiger, die Herstellung umgekehrter Clichés nach alten Negativen, kann in der Camera geschehen, wie es schon im Jahrgange 1870 des Archivs S. 308 u. f. beschrieben wurde. Hier ist nur zu bemerken, dass beim Copiren die Glasseite des Negativs dem Objectiv zugewendet sein muss. Von dem Glaspositive macht man im Copirrahmen einen Abdruck auf einer trocknen Platte. Dies kann man des Abends bei Gaslicht vornehmen. Vor einem Schnittbrenner dauert die Belichtung 25 bis 30 Secunden. Als Reflector genügt ein Blatt weisses Papier. Selbst bei Kerzenlicht kann man, mit 5 Minuten Belichtung, gute Abdrücke erhalten.

13. *Negative nach Strichzeichnungen.* Wie schon Eingangs bemerkt, müssen die Negativs zur Photolithographie möglichst undurchsichtig im Fond und möglichst klar in der Zeichnung sein. Am besten beurtheilt man die Negativs nach einem Abdrucke auf Eiweisspapier. Nimmt das Papier beim Copiren im Grunde einen Ton an, so ist das Negativ nicht brauchbar. Da die Belichtung des Transportpapieres nicht lange dauert, so kann man oft von Negativen, die auch nicht absolut undurchsichtig im Grunde sind, gute photolithographische Abdrücke erhalten; wie z. B. von Negativen nach alten vergilbten Stichen. Immerhin ist es besser, derartige zweifelhafte Negative auf dem Wege des Lichtdruckes zu vervielfältigen. Bei der Aufnahme der Negativs muss man vornehmlich suchen, die richtige Belichtungsdauer zu treffen. Man entwickelt mit Eisen und verstärkt mit Pyrogallussäure. Es ist nicht ganz leicht, den Grund recht intensiv zu bekommen und zugleich die Linien klar zu erhalten. Besonders ist dies schwierig beim Copiren eines englischen Stiches. Hier ist das Doppeltchlorquecksilber ein vortreffliches Mittel. Aber man muss es mit Vorsicht anwenden. Das Hauptgeheimniss liegt in der Geschicklichkeit des Operateurs. Wenn man zu viel verstärkt hat, kann man das Negativ durch Cyankalium abschwächen. Man wäscht ab und verstärkt von Neuem. Die Verstärkung wird in folgender Weise bereitet: In eine Flasche giesst man destillirtes Wasser 100 C.-C., Doppeltchlorquecksilber 2 Grm., Alkohol von 36° 10 Grm.

Man lässt den Alkohol einige Stunden auf dem Chlorquecksilber stehen, bevor man das Wasser aufgiesst. In eine zweite Flasche giesst man: destillirtes Wasser 100 C.-C., Jodkalium 2 Grm.

Man übergiesst das Negativ zuerst mit der Quecksilberlösung, wäscht gut ab und giesst dann die Jodkaliumlösung auf. Jede der beiden Lösungen muss etwa eine Minute auf dem Negative

bleiben. Durch das Jodkalium wird das Negativ citronengelb gefärbt. Auch mit folgender Auflösung lässt das Negativ sich verstärken: Wasser 50 C.-C., Schwefelammonium 15 C.-C.

14. *Umgekehrte Negative mit Graphitpulver.* Das Verfahren, umgekehrte Negativs mit Graphitpulver herzustellen, ist im Decemberhefte 1872 des photogr. Archivs schon ausführlich mitgetheilt worden. Geymet empfiehlt gegenwärtig nachstehende Mischung: Wasser 1 Liter, Gummi arabicum 50 Grm., Glykose 100 Grm., Zucker 20 Grm., gesättigte Lösung von doppeltchromsaurem Ammon 250 Grm. Wenn sich die Flüssigkeit nicht gut auf der Glasplatte vertheilen will, so ist entweder das Glas zu kalt und man muss es etwas erwärmen, oder der Putzlappen ist etwas fettig gewesen. Bei feuchtem Wetter, und wenn des schlechten Lichtes wegen die Belichtung länger als 5 Minuten gedauert hat, trockne man die Platte vor dem Entwickeln über der Weingeistflamme. Im Sommer, wenn sich das Bild schlecht entwickelt, hält man es über ein Gefäss mit Wasser. Bei grosser Kälte muss man im Zimmer belichten. Die so erhaltenen Negativs werden wie gewöhnlich gefirnisst.

15. *Photolithographisches Verfahren mit Transportpapier.* Dieses Verfahren dient nur zur Reproduction von Strichzeichnungen ohne Halbtöne. Das Bild wird auf Papier erzeugt und von da auf den Stein übertragen. Das Papier mit Gummi hält sich nicht; am besten präparirt man es am Abend vor dem Gebrauche. Die Papiere mit Gelatine und Eiweiss bleiben etwa 8 Tage brauchbar. In eine weithalsige Flasche giesst man Gummi arabicum in Stücken 100 Grm., Wasser 150 Grm. Von Zeit zu Zeit rührt man um. Wenn alles gelöst ist, mischt man gleiche Theile Gummiwasser u. gesättigte Auflösung von doppeltchromsaurem Kali. Diese dicke Flüssigkeit lässt sich nicht durch Papier filtriren. Man presst sie durch ein Stück feines Musselin oder Flanell, sucht aber hierbei der Bildung von Luftblasen vorzubeugen. Die Mischung wird in einer Schale aufgefangen; man lässt sie 4 bis 5 Minuten stehen, damit sich die Luftblasen zertheilen. Dann entfernt man den Staub und den Schaum von der Oberfläche mit einem Streifen Papiere. Als Unterlage braucht man coagulirtes Albuminpapier. Wenn dies nicht zu haben ist, giesst man in ein Reagensglas von der der Breite des Eiweisspapieres entsprechenden Höhe Alkohol von 40°. Das Papier wird mit der Albuminschicht nach aussen aufgerollt und in den Alkohol getaucht. Nach einigen Minuten ist die Schicht unlöslich. Dann hängt man es zum Trocknen auf. Das coagulirte Albuminpapier lässt man 3 bis 4 Minuten auf dem Gummibade schwimmen. Dann hebt man es ab, lässt den Ueberschuss abfliessen und hängt es zum Trocknen im Dunkelzimmer auf. Nach einigen Minuten hängt man an den unteren Rand einen Streifen Fliesspapier, der den Ueberschuss anzieht. Anstatt das Papier schwimmen zu lassen, kann man es auch auf eine Glasplatte legen und das Gummi aufgiessen. Zu diesem Verfahren braucht man keine umgekehrten Negative. Man copirt ganz in gewöhnlicher Weise im Copirrahmen. Bei mittlerem Lichte genügen 2 Minuten Exposition. Das Bild muss ganz schwach sichtbar sein; wenn es schon goldgelb ist, hat man zu lange belichtet und der Transport gelingt nicht mehr. Am besten ist das Bild, wenn es bei Kerzenlicht ganz schwach olivengrün erscheint.

Man legt den Abdruck auf ein Blatt feuchtes Fliesspapier, die gummirte Seite nach oben; auf diese gummirte Seite legt man ein Blatt weisses Papier. Wenn dies beginnt, sich an das Bild anzuheften, ist es übertragungsfähig. Der ganze Erfolg hängt von dem Feuchtigkeitsgrade des Papieres ab. Dies muss feucht, aber nicht nass sein. Den richtigen Grad zu erkennen, dazu gehört Uebung. Gewöhnlich macht der Anfänger das Bild zu nass. Man muss sich nur ja nicht übereilen, dann ist die Sache ganz leicht. Wenn man das Bild eine Viertelstunde in einen feuchten Keller legt, oder so lange, bis ein darauf gedrücktes Papier anfängt anzukleben, geht der Transport sehr sicher vor sich. Ist jedoch kein feuchter Raum zur Verfügung, so befeuchtet man dickes Fliesspapier mit einem Schwamme, lässt die Blätter an der Luft etwas antrocknen und legt den Abdruck auf diese feuchten Blätter. Der Stein, auf den man das Bild überträgt, muss gut mit Bimsstein abgeschliffen sein. Man trocknet ihn am Feuer oder in der Sonne, lässt ihn aber vor dem Gebrauche wieder kalt werden. Die Presse muss schon vorher für den Transportstein regulirt werden. Man legt den Abdruck auf den Stein, bedeckt ihn mit 5 bis 6 Blättern gewöhnlichem Papiere und einem Stücke weichen Carton. Dann lässt man den Reiber herunter und zieht den Stein 6 bis 8 Mal durch. Nunmehr geht man mit einem in Wasser getauchten und ausgedrückten Schwamme mehrmals über die Rückseite des Abdruckes, der noch fest am Steine klebt. Nach 5 bis 6 Minuten hebt man das Papier an einer Ecke vorsichtig auf und sieht nach, ob an dieser Stelle die Uebertragung gelungen ist. Es ist nöthig, hier eine Erklärung über die Wirkung der Presse einzuschalten. Die den undurchsichtigen Stellen des Negativs entsprechenden löslichen Theile des Abdruckes haben in dem Keller oder auf dem Fliesspapiere etwas Feuchtigkeit angezogen. An diesen Stellen verlässt das Gummi das Papier, um sich an den trocknen Stein anzuhängen; die unlöslichen Theile, welche die Zeichnung bilden, bleiben am Papiere. Man hebt also, wenn dies geschehen, das Papier vorsichtig vom Steine ab, ohne zu zerren; lässt es nicht los, so fährt man nochmals mit dem feuchten Schwamme darüber und wartet einige Minuten. Bei mittlerer Temperatur gelingt das Verfahren am besten. Bei heissem Wetter muss man an einem feuchten Orte arbeiten.

Ein guter Transport lässt sich von einem schlechten sehr leicht unterscheiden. Wenn man das Papier abgenommen hat, muss die Zeichnung klar und rein auf dem Stetne sichtbar sei. Das abgezogene Papier bewahrt man auf, denn es liefert noch einen zweiten guten Transport, falls der Stein verunglücken sollte; dieser zweite Transport wird aber auf eine andere, später noch zu beschreibende Weise bewirkt. Man trocknet den Stein mit dem Bilde durch Anfächeln mit Cartonpapier,

und gummirt die Ränder des Steines, welche keine Farbe annehmen sollen. Wenn der Stein ganz trocken ist, bestreicht man ihn vollständig mit einer Michung von Transportfarbe und retificirtem Terpentinöl. Schliesslich geht man mit dem feuchten Schwamme darüber. Das Bild entwickelt sich sofort, wird aber wegen der Verdünnung der Farbe nur grau. Dies hat aber nichts zu sagen. Jetzt wäscht man den Stein mit einem ganz nassen Schwamme ab, lässt ihn freiwillig trocknen, und reibt ihn mit der Hand mit Gummiwasser ein. Man muss dies recht in die Poren des Steines hineinreiben. Nach einigen Stunden wäscht man den Stein gut ab, überzieht ihn durch Aufpinseln oder Eintauchen mit schwach gesäuertem Wasser; hier richte man sich nach dem, was vorhin über das Gummiren und Aetzen gesagt ist. Der Stein wird vor dem Drucken ganz so behandelt, wie ein gewöhnlicher lithographischer Stein. Anstatt des Gummipapieres kann man Gelatine- oder Eiweisspapier anwenden. Dies lässt man auf einer dreiprocentigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali schwimmen. Man belichtet das Papier, legt es auf eine glatte, feste Fläche (Spiegelglas, Stein etc.), überzieht es mit der Transportfarbe, und entwickelt das Bild mit dem feuchten Schwamme. Nachdem das Papier etwas fester geworden, zieht man es mit dem Steine durch die Presse. (Phot. Arch. **14.** 149.)

Die einzige Nickelgrube der Vereinigten Staaten. Wenigen Personen ist es bekannt, dass das Nickelmetall aus einer einzigen Grube kommt, die in diesem Lande allein nur im Betriebe steht. Diese Grube liegt in der Grafschaft Lancaster, Penns. Sie ist seit 17 Jahren bebaut und bis zu einer Tiefe von 200 Fuss gebracht. Die Ausdehnung liegt zwischen 2 bis 3000 Fs. und ihre Production beträgt von 400—600 Tons monatlich, wobei 175 Bergleute beschäftigt werden. Für die Industrie ist Nickel schnell im Werthe gestiegen, da es sich statt des Silbers zum Ueberziehen der Stahlplatten, des Eisens und anderer Metalle substituiren lässt. Daher ist denn auch die Nachfrage im Handel sehr gestiegen, und da es weit wohlfeiler als Silber ist, so wird es ohne Zweifel noch bei der Darstellung vieler Artikel als Substitut jenes werthvollen Metalles in Anwendung kommen. Im Jahre 1850—1855 war auch noch eine Grube, Mine la Motte, Missouri, im Betriebe, deren Erz ein Blei und Kupfer führendes Schwefelmetall gewesen. Etwa 100000 Doll sind aus der Ausbeutung genannter Grube gewonnen; auch sind Nickelspuren zu Madison, Missouri, gefunden. Das raffinirte Metall hat einen Werth von 3 Doll. pro Pfund. (Min. and Scient. Press. **25.** Nr. 22; durch B.- u. Hüttenm.-Z. **32.** 329.)

Borax als Waschmittel. In einigen Wäschereien gebraucht man jetzt anstatt der Soda Borax, und erzielt damit die günstigsten Erfolge; es wird nämlich gereinigter Borax (eine starke Hand voll auf 40—50 Lit.) auf kochendes Wasser gebracht, gleich der Soda angewendet und wird hierdurch die Hälfte an Seife erspart. Für Spitzen und andere feine Stoffe wird etwas mehr Borax in Anwendung gebracht. Da Borax ein neutrales Salz ist, so greift er auch die Wäsche nicht im Geringsten an und besitzt die Eigenschaft, das härteste Wasser weich zu machen. Er ist daher jedem Toilettetische sowie Wäschereien zu empfehlen. Manche im Handel vorkommende Schönheitsmittel enthalten nur eine schwache Lösung von Borax mit einem Zusatze von Glycerin und Benzol. Er wird ausserdem zur Reinigung des Haares gebraucht und giebt auch ein vortreffliches Zahnpulver ab, da sein Geschmack nicht unangenehm und Borax nicht schädlich ist. (Must.-Ztg. **22.** 270.)

Ueber das Entfernen von Fettflecken aus Zeugen mittels Benzin oder Terpentinöl, von C. F. Schulze. Beim Entfernen von Fettflecken aus Zeugen werden die beiden vorgenannten Körper oft in ganz verkehrter Weise in Anwendung gebracht. Der Fleck wird mit Benzin oder Terpentinöl eingenässt und mit einem Tuche gerieben. Dabei wird das Fett zwar von dem Benzin oder Terpentinöle gelöst und auf einen grösseren Raum vertheilt, aber keineswegs entfernt; die beiden Körper verflüchtigen sich und lassen das nicht flüchtige Fett da, wo es ursprünglich war, zurück, nur mit dem Unterschiede, dass der Fleck noch grösser geworden ist und, da durch das Reiben die Haare mehr oder weniger von dem Zeuge entfernt sind, sich später bei auffallendem Staube dem Auge um so mehr zeigt. Das einzig richtige Verfahren, den Fleck zu beseitigen, besteht darin, dass man einen Bogen gewöhnliches graues Löschpapier dreimal zusammenbricht (zu 1/8 Bogen), auf dieser dicken Papierlage den Fleck ausbreitet, tüchtig mit Benzin oder Terpentinöl einnässt, mit einer zweiten Lage von Löschpapier überdeckt und nun mittels eines kalten Bügeleisens oder blos mit der Hand derb presst. Alles Fett wird dadurch gelöst, sammt dem Lösungsmittel von dem Papiere aufgesogen und somit vollständig aus dem Zeuge entfernt. Da das Benzin sehr flüchtig ist, so dürfen derartige Arbeiten nicht bei offener Lampe ausgeführt werden. (Pol. C.-Bl. **27.** 991.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 46. **Chemisches Central-Blatt.** 12. November 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. G. Mixter und **E. S. Dana**, *Specifische Wärme des Zirkoniums, Siliciums und Bors.* Nach den Versuchen der Vff. ist die spec. Wärme dieser drei Elemente 0,6666 resp. 0,1710 u. 0,2518, wonach sich, wenn man mit den Atomgewichten Zr = 44,8, Si = 14, 2 u. Bo = 10,9 multiplicirt, die Atomwärme dieser drei Elemente gleich 2,986 (Zr), 2,429 (Si) u. 2,745 (Bo) ergeben. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 388.)

S. Lorscheid, *St. Elmsfeuer in Münster.* Pogg. Ann. **149**. 431.

Aug. Voller, Ueber *Aenderungen der elektromotorischen Kraft* galvanischer Combinationen durch die Wärme. (Pogg. Ann. **149**. 394.)

P. Ries, *Rückwirkung von Nebenströmen* in einer unveränderten Schliessung auf den Hauptstrom der leydener Batterie. (Pogg. Ann. **149**. 352.)

M. Avenarius, Ein Beitrag zur *Theorie der Thermoströme.* (Pogg. Ann. **149**. 372.)

M. v. Jacobi, Eine *galvanische Eisenreduction* unter Einwirkung eines kräftigen elektromagnetischen Solenoids. (Pogg. Ann. **149**. 341; C.-Bl. 1873. 253.)

Pincus' *Chlorsilberkette* in ihrer Benutzung zur Telegraphie. Auf der Telegraphenstation der königl. Ostbahn zu Königsberg wurden Versuche mit der Pincus'schen Chlorsilberkette ausgeführt, die eben so befriedigende wie überraschende und für die Zukunft viel versprechende Resultate lieferten. MÖWIG hatte eine kleine einfache, aus zwanzig kleinen Gläschen von 1 Zoll Durchmesser und 2½ Zoll Höhe bestehende Batterie construirt, die den Flächenraum eines kleinen Briefbogens einnahm. Die Ablenkung der Nadel am Galvanometer betrug bei der einfachen Schliessung 75°, während 40 Meidinger, die im Gebrauche waren, nur eine Ablenkung von 49 ergaben. Mit diesen 20 Elementen wurde mit der grössten Sicherheit nach Bromberg telegraphirt und die Feder des Relais musste in Bromberg stärker gespannt werden, weil der kräftigere Strom den Anker zu fest anzog. Nach Ausschaltung der Uebertragungsbatterie in Bromberg und Herstellung einer directen Verbindung von hier nach Berlin, wurde auch diese entfernte Station mit der grössten Leichtigkeit erreicht und schliesslich noch sogar durch 10 Elemente eine vollkommene Verständigung durch eine Morse mit Berlin, durch 4 Elemente eine solche mit Bromberg erzielt. Da nach weiteren Versuchen zwei Näpfchen zur Local-Batterie und zur Schriftgebung mehr als genügend waren, so ist der Beweis geführt, dass 6, resp. 12 Elemente im Ganzen genügen, um die Widerstände von etwa 60 Meilen Telegraphenleitung bis Bromberg und 134 Meilen (incl. Galvanometer-Relaiswiderstände etc.) bis Berlin zu besiegen. Die Experimentirenden zweifelten nicht, dass die kleine Batterie ausgereicht hätte, um eine Station am Rhein oder gar Paris zu erreichen, wenn eine directe Verbindung herzustellen möglich gewesen wäre. Welche Bedeutung diese Erfindung daher auch für den Eisenbahndienst und für die Telegraphie überhaupt haben wird, lässt sich aus dem Angeführten entnehmen; als ganz besonders wichtig aber werden jetzt schon von Sachverständigen die unzweifelhaft zu erwartenden Leistungen für die Feldtelegraphie bezeichnet, da bei der be-

reits erwiesenen Constanz, Transportabilität und Kleinheit der Batterie es möglich sein wird, jeden Telegraphenbeamten mit einer für alle Zwecke ausreichenden Batterie in Grösse und Form einer Patrontasche zu versehen. Möwig soll gegenwärtig mit der Lösung dieses nur noch technischen Problems nach Anleitung des Erfinders beschäftigt sein. (Poggend. Ann. **149**. 430.)

E. Villari, Ueber die Zeitdauer, die das *Flintglas* braucht, um sich zu *magnetisiren*, zu *entmagnetisiren* und die *Polarisationsebene zu drehen*. (Pogg. Ann. **149**. 324.)

G. Quincke, Ueber das Verhalten des *polarisirten Lichtes bei der Beugung*. (Pogg. Ann. **149**. 273.)

H. Vogel, Ueber die *Spectra der Kometen*. (Pogg. Ann. **149**. 400.)

F. Jicinsky, Ueber die *chromoskopische Farbenbestimmung*. Alle Instrumente, welche die Compensation durch Verschiedenheit einer Farbendicke hervorbringen, wie das Chromoskop und das Farbenmass von Stammer (C.-Bl. 1872, 62 und 1873, 6.), sind mit einem geringen Fehler behaftet. Derselbe modificirt sowohl das absolute als das relative Resultat in ganz variablen Grenzen und beruht auf jener Lichtabsorption, welche, getrennt von der Farbe, mit der Dicke der Flüssigkeitsschicht zusammenhängt. So z. B. giebt die Compensationsröhre des Chromoskopes, mit Wasser gefüllt, immer die weisse Farbe; aber mit zunehmender Flüssigkeitsschicht nimmt die Helligkeit dennoch ab, und bei gefärbten Medien hat dies den Einfluss, dass sie dann dunkler oder intensiver in der Farbe erscheinen, als sie in der That sind. Der Beobachter wird dann die Compensationsröhre früher einstellen und eine niedrigere Farbe an der Scala ablesen, als dies nach der wahren Färbung eintreffen müsste. Nehmen wir z. B. an, es sei für eine bestimmte Saftfarbe der Absorptionscoefficient per Millimeter Dicke = a, und wir erreichen die Nüance bei 20 Mm. Compensation, so ist die Saftfarbe nicht = 20, sondern = 20+20a, also um einen Bruchtheil grösser, als die scheinbare Farbe 20. Es wäre demnach eine kleine Correction mittelst des Absorptionscoefficienten erforderlich, welcher für jede Farbe ein anderer ist. Der Fehler ist, wie gesagt, gering, so lange man es mit hellen Producten und mit blossen Farbendifferenzen zu thun hat. Wird aber die Abnahme und Zunahme der Intensität nach Procenten berechnet, wie dies immer der Fall ist, so wächst der Fehler bis in die ganzen Procente. Der Einfluss einer Lichtabsorption wird, wenigstens relativ, gehoben durch Chromoskope, welche eine und dieselbe Flüssigkeitsschicht für alle Untersuchungen bewahren und die Compensation mit Wasserverdünnung, nämlich mit einer Titration bis zur Helligkeit der Normallösung oder des Normalfarbeglases bewirken. Einen Repräsentanten für diese Art Instrumente, wo die Dunkelheit nach der erforderlichen Verdünnung classificirt werden muss, finden wir in dem Colorimeter von Salleron (C.-Bl. 1872, 246.) Dasselbe eignet sich namentlich zur vergleichenden Prüfung von Fabricationsproducten derselben Art, z. B. zur Ermittelung der Entfärbungskraft zweier Sorten von Knochenkohle, der Entfärbung des Saturationssaftes oder des filtrirten Dünn- und Dicksaftes etc. Seine einfache Form macht es zu raschen Betriebsuntersuchungen sehr tauglich. Jedoch ist auch jede andere Farbenuntersuchung damit möglich, wenn man die Normalfarbelösung oder das Farbeglas des Stammer'schen Chromoskops darauf überträgt, also eine Combination beider Instrumente hervorbringt. Vf. empfiehlt daher mit Berücksichtigung des letzteren Punktes folgende Modification des Colorimeters, welche, ohne besondere Kosten zu veranlassen, jede praktische Farbenuntersuchung mit hinreichender Genauigkeit ermöglicht. Die vordere Aussenfläche des Salleron'schen Colorimeters wird mit einem dunklen Papier verkleidet, welches einen horizontalen Spalt frei lässt, der sich über die beiden neben einander stehenden Glasgefässe gleich weit erstreckt. Wenn das linke Gefäss (A) zur Aufnahme des Untersuchungsobjectes bestimmt ist, so enthält das rechte Gefäss (B) entweder die Normalflüssigkeit oder man setzt an Stelle der rechten Hälfte des Spaltes das Farbenglas des Stammer'schen Chromoskops. Da nun die Farbe nach ihrer erforderlichen Verdünnung gemessen wird, so folgt aus dieser einseitigen Compensation die Nothwendigkeit einer sehr hellen Normalfarbe. Man wählt für die letztere z. B. die Farbe eines hellen Dünnsaftes und benutzt dann Stammer's Normal-Ulminlösung in fünf- oder zehnfacher Verdünnung im Gefäss B. oder man hat drei verschiedene Normalfarben, für sehr helle, für dunklere und für ganz dunkle Producte, und reducirt dann das gefundene Resultat auf Stammer's Normalglas. Die Titration im Gefässe A wird so lange fortgesetzt, bis die Farbeneinheit beider Spalten sich eingestellt hat. Hinsichtlich der Beleuchtung gelten dieselben Regeln wie beim Chromoskop und Colorimeter. Zum Ueberfluss kann die Beobachtung mit Hilfe eines prismatischen Tubus, den man sich selbst anfertigt, unterstützt werden. Eine Farbeneinstellung unter absolutem Lichtabschluss ist bei dieser Gestaltung der Vorrichtung nicht nothwendig, und das freie Auge kann sich an Farbenidentität ebenso gut gewöhnen, wie z. B. an die feine Nüancirung bei der Prüfung auf Säuren mittels Lackmus oder auf Stärkeflüssigkeit mittels Jod. (Pol. C.-Bl. **27**. 1178.)

F. Mach und **A. Fischer**, Die *Reflexion und Brechung des Schalles*. (Pogg. Ann. **149**. 421.)

A. Töpler, Ueber einige Anwendungen der *Luftreibung bei Messinstrumenten.* (Pogg. Ann. **149.** 416.)

Th. Reye, Bedenken gegen die Zöllner'sche Erklärung der *Sonnenflecke* und *Protuberanzen.* (Pogg. Ann. **149.** 408.)

3. Anorganische Chemie.

A. Ditte, Darstellung einiger *krystallisirter Borate* auf trocknem Wege. In Fortsetzung seiner Untersuchung (C.-Bl. 1873, 689) hat Vf. ferner krystallinische Borate von Barium und Magnesium, sowie Doppelborate von Calcium und Magnesium, Strontium und Magnesium dargestellt. (C. r. **77.** 892.)

Em. Schöne, Ueber die *Dioxyde des Bariums, Strontiums und Calciums.* (Ber. chem. Ges. **6.** 1172.)

R. Schneider, Ueber *neue Schwefelsalze* (Forts. von C.-Bl. 1873, 594): *Platinsulphoplatin (Platinsesquisulphuret), Schwefelcaliumschwefelzink (Kaliumzinksulphid); Schwefelnatrionschwefelzink (Natriumzinksulphid); Schwefelnatriumschwefelcadmium (Natriumcadmiumsulphid).* (Pogg. Ann. **149.** 381.)

C. Fronmüller, Ueber das *Cyanthallium.* Bei der Darstellung desselben verfährt man am besten folgendermassen. Eine kochend gesättigte Lösung von $STl_2\Theta_4$ wird mit einer zur Ausfällung der $SH_2\Theta_4$ nöthigen Menge siedend gesättigter Barytlösung versetzt und vom $SBa\Theta_4$ in einen Kolben sofort abfiltrirt. Nach dem Erkalten wird die Thalliumoxydullösung mit überschüssiger conc. Blausäure versetzt; dann fügt man nach einigem Umschütteln Alkohol in reichlicher Menge zu und hierauf soviel Aether. als sich in der Flüssigkeit zu lösen vermag. Dabei entsteht sofort ein schwerer, amorpher, weisser Niederschlag, der sich bei einigem Umschütteln des Kolbens leicht absetzt. Wenn sich die Menge des Niederschlages nicht mehr vermehrt, decantirt man rasch ab und wäscht das gefällte Cyanthallium mit Aetheralkohol gut aus, worauf es sofort unter der Luftpumpe getrocknet wird. Es bildet gefällt ein weisses amorphes Pulver, das stark nach HCy riecht. Aus einer heissen conc. wässrigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in Gestalt kleiner glänzender Blättchen (rectangulär oder schief rhombisch?). Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und Bräunung; es entwickelt sich dabei viel nicht brennbares Gas, das keinen Geruch nach Cyan zeigt; dabei bleibt viel metallisches Thallium mit einer schwarzen, kohleartigen, in $NH\Theta_3$ unlöslichen Substanz gemengt zurück. Die wässrige Lösung von TlCy reagirt intensiv alkalisch und riecht nach CyH. Das TlCy wird durch die schwächsten Säuren leicht zersetzt; leitet man $\Theta\Theta_2$ durch eine conc. Lösung, so krystallisirt bald kohlens. Salz in langen Nadeln aus. Erhitzt man die Lösung des TlCy längere Zeit in einem zugeschmolzenen Glasrohre, so wird die Blausäure vollständig in NH_3 und $\Theta H_2\Theta_2$ zersetzt. Als das Erhitzen mehrere Wochen fortgesetzt wurde, entwickelte sich beim Erwärmen der Flüssigkeit reichlich NH_3; beim Destilliren mit verdünnter $SH_2\Theta_4$ ging $\Theta H_2\Theta_2$ über, ohne dass ΘNH durch den Geruch nachweisbar war. Diese Zersetzung ist der des Cyankaliums analog; doch wurde hierbei keine dunkle Farbe der Flüssigkeit, entstanden durch anderweitige Zersetzung der Blausäure, wahrgenommen. Beim Erhitzen von TlCy mit etwas Wasser und Jod sublimirte eine grosse Menge eines in Nadeln krystallisirenden Körpers, der sich durch seine physikalischen Eigenschaften als Jodcyan ergab. Die Lösung des Cyanthalliums löst Cyansilber und Cyanzink leicht auf, indem gut krystallisirende, wohl charakterisirte Doppelsalze entstehen, welche weit beständiger sind, als reines Cyanthallium. (Ber. chem. Ges. **6.** 1178.)

Th. Knösel, Ueber *Verarbeitung der Platinrückstände.* Die Platinniederschläge werden in einer Porcellanschale mit Pottasche, Soda oder Aetznatron erwärmt und dazu allmälig die alkoholischen Waschwässer der Platinniederschläge zugesetzt. Die Reduction geht schnell von Statten, und das metallische Platin setzt sich schwammig leicht zu Boden; die Reduction ist beendet, wenn die überstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint, ganz farblos wird sie nie, sondern sie bleibt durch sich bildende organische Substanzen schwach gelb gefärbt; man decantirt das metallische Platin wiederholt mit kochendem Wasser und wäscht es bis zur verschwindenden Chlorreaction auf einem Filter aus, was ziemlich leicht geht; dann wird es getrocknet, am besten einmal geglüht und ist dann zur weiteren Verarbeitung fertig. Um sicher zu sein, dass im Filtrate kein Platin mehr enthalten ist, hat man nur demselben einige Tropfen (NH_4) HS zuzusetzen. Die rückbleibenden Filter lässt man sich ansammeln und verbrennt sie dann zusammen. Das metallische Platin wird mit Salzsäure ausgekocht, um es von den Verunreinigungen, meist nur etwas Fe und Cu, zu befreien und dann in Königswasser gelöst. Diese Lösung lässt sich ebenfalls am besten auf dem Wasserbade vornehmen. Wie gewöhnlich wird das Platinchlorid dann wiederholt eingedampft und am besten mit kochendem Wasser wieder gelöst, um die salpetrige Säure zu entfernen. Zum Schlusse bleicht man die Lösung im directen Sonnenlichte. Bei dieser Methode, die jedenfalls die billigste ist, vermeidet man verschiedene Uebelstände; nimmt man bei der Reduction mit Zn kein chem. reines, so bekommt man Blei als sehr lästige Verunreinigung mit in

die Lösung; man braucht ferner nicht zu schmelzen und kann die ganze Arbeit auf dem Wasserbade vornehmen. Das Fe ist auch kein angenehmer Begleiter des Pt; denn nimmt man zu einer Analyse Fe-haltige Platinlösung, so entfernt man, wenn man völlig zur Trockne verdampft, das Krystallwasser des Eisenchlorids, welches sich alsdann kaum in Weingeist löst und dem Kaliniederschlage hartnäckig anhängt, wodurch natürlich ein falsches Resultat erzielt wird. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1159.)

P. Hautefeuille, Ueber die *Chlorovanadate*. Vanadinit lässt sich auf künstlichem Wege darstellen, wenn man Vanadinsäure mit Bleiglätte und Chlorblei im Ueberschusse mengt und zur Rothgluth erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Chlorblei ausgezogen und man erhält gelbe, durchscheinende, fettglänzende Krystalle in Form von Hexaëdern. Die Analyse ergab 3 Aeq. vanadins. Blei auf 1 Aeq. Chlorblei. Die Zahl der Chlorüre, welche sich beim Schmelzen mit Vanadaten vereinigen, ist nicht gross. Die meisten werden durch die Vanadinsäure zersetzt. So liefert z. B. das Chlormagnesium Vanadinoxychlorür und krystallisirte Magnesia. Chlorcalcium dagegen liefert, wenn man beim Schmelzen vorsichtig verfährt, ebenfalls ein Chlorovanadat. Wenn man die Schmelze mit Wasser auszieht, so bleiben mattweisse, diamantglänzende Krystalle ungelöst, deren Analyse 39,07 Vanadinsäure, 36,66 Kalk, 23,75 Chlorcalcium ergab (0,52 Verlust.) Diese Verbindung entspricht hiernach dem *Wagnerit*, weil sie gleiche Aequivalente vanadins. Kalk und Chlorcalcium enthält. (C. r. **77**. 896.)

Liechti und **Kempe**, Ueber die *Chloride des Molybdäns*. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 364; C-Bl. 1873, 642.)

Loth. Meyer berechnet aus den Analysen von Liechti und Kempe das *Atomgewicht des Molybdäns* gleich 95,8 (für H=1 und Ө=15,96). Die früher bis zu Dumas' Arbeit allgemein und auch später noch vielfach angenommene Zahl 92 erweist sich jetzt unzweifelhaft als ganz fehlerhaft. Abgesehen von der Mangelhaftigkeit der älteren Untersuchungsmethoden, war diese Zahl Mo=92 auch darum unwahrscheinlich, weil nach ihr das Molybdän in der Reihe der Atomgewichte dem Niob, Nb=94, vorhergehen müsste, während es nach der natürlichen Reihenfolge der Elemente ihm folgen muss, wie das Chrom auf das Vanadin und das Wolfram auf das Tantal folgt. Gegen die ihm verwandten Elemente Cr und W zeigt das Mo dieselben Differenzen, die sich auch in Familien mit Atomgewichten ähnlicher Grösse finden, z. B.:

V=51,2	Cr=52,4	Cu=63,3
Diff.=43	43,2	44,4
Nb=94	Mo=95,6	Ag=107,7
Diff.=88	88,4	88,5
Ta=182	W=184,0	Au=196,2

Das Atomgewicht des Molybdäns darf jetzt als eines der besser bestimmten Atomgewichte angesehen werden, wofür es nicht gelten konnte, so lange es nur auf dem einzigen Wege der Reduction der Molybdänsäure bestimmt worden war. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 360.)

E. Hintz, Ueber *Chromdioxyd*. Vf. hat zuvörderst die verschiedenen Darstellungsarten des braunen Chromoxydes CrO_2 einer Prüfung unterworfen. Nach den von ihm erhaltenen Resultaten scheint es, dass man dieses Oxyd am reinsten erhält, wenn man das dazu gehörige Hydrat nach der Schweizer'schen Methode darstellt, nämlich durch Einleiten von Stickoxyd in eine mässig verdünnte Lösung von saurem chroms. Kali. Dieses Hydrat trocknet man dann bei 250° bis zum constanten Gewichte. Das Anhydrid ist ein schön tiefschwarzes, sehr hygroskopisches Pulver, das Hydrat dunkelrothbraun, welche Farbe Vauquelin dem Anhydrid zuschreibt. Bei der Einwirkung von Chlor und von Salzsäuregas auf das schwarze Chromoxyd (CrO_2) wurde die Temperatur bis 250° langsam gesteigert. Chlor wirkte nur spurweise ein im Vergleiche zu der angewandten Substanz. Es bildete sich in der Retorte und Vorlage eine geringe Menge Chrom-Chlorochromat (C-Bl. 1870, 197) $Cr_3O_6Cl_2$, wahrscheinlich aus zuerst entstandenem Chromoxychlorid CrO_2Cl_2, das sich bei der angewandten Temperatur in ersteres umsetzte. Da verschiedene der zum Versuche benutzten Substanzen grünes Chromoxyd enthielten, so liess man direct Chlor auf grünes Chromoxydhydrat einwirken. Das Chromoxydhydrat färbte sich beim Erwärmen dunkel, jedoch Chromoxychlorid bildete sich dabei nur sehr spurweise.

Bei der Einwirkung von gasförmiger trockner Salzsäure auf das schwarze Oxyd entstand zuerst Wasser, Chlor und grünes Chromoxyd, dann durch Zersetzung des grünen Chromoxydes etwas violettes Chromchlorid. Phosphorchlorid wirkt auch kaum auf das schwarze Chromoxyd ein. — Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das schwarze Chromdioxyd ein ausserordentlich indifferenter Körper ist und sich dadurch von dem entsprechenden Molybdänoxyde sehr wesentlich unterscheidet. Ob es als ein einfaches Superoxyd, CrO_2, oder als ein basisches Chromat der Chromsäure, $CrO_2CrO_4 = Cr_2O_3,CrO_3$, angesehen werden muss, lässt sich aus den angestellten Versuchen nicht entscheiden. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 367.)

E. Jannettaz, Ueber die Einwirkung von *zweifach-schwefels. Kali auf Bleiglanz.* Wenn man gepulverten Bleiglanz mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammenreibt, so entwickelt sich lebhaft Schwefelwasserstoff, während bekanntlich Schwefelsäure. selbst heisse, auf das Mineral keine Wirkung übt. Auch Zinkblende giebt, wenn auch schwächer, diese Reaction. Dagegen verhalten sich die Sulphüre von Antimon, Eisen, Quecksilber u. Silber indifferent; ebenso alle Mineralien, in denen Schwefel und Blei keine isolirte chemische Verbindung bilden. (C. r. **77**. 838.)

4. Organische Chemie.

Effert Eghis, Ueber einige Methoden der *Bildung der zusammengesetzten Aether.* Eine der gewöhnlichen Darstellungsmethoden dieser Aether ist die Destillation einer Mischung von Alkohol und der Salze einer organischen Säure mit Schwefelsäure. Gewöhnlich nimmt man bei der Erklärung des Processes an, dass die durch Schwefels. frei gemachte organische Säure leichter während des Entstehungszustandes reagirt, als bei der Destillation dieser Säure mit Alkohol. Es ist aber bekannt, dass bei der Destillation der Schwefelsäure mit Alkohol und irgend einer flüchtigen organischen Säure auch ein zusammengesetzter Aether gebildet wird. Um diese Reaction zu erklären, ruft man die altbekannte katalytische Kraft zu Hülfe. Die Vortheile einer solchen Erklärung bestehen bekanntlich hauptsächlich darin, dass dieselbe nichts erklärt. Man könnte aber denken, dass die Wirkung der Schwefels. in den beiden Reactionen ebendieselbe, wie bei der Bildung des gewöhnlichen Aethers sei. Es bildet sich zuerst eine Aetherschwefelsäure, welche dann einen mit einer organischen Säure zusammengesetzten Aether liefert. Um diese Voraussetzung zu bestätigen, machte Vf. einige Experimente, welche positive Resultate gegeben haben. Es bildet sich nämlich bei der Destillation einer conc. Lösung der Aethylschwefelsäure mit Essigsäure Essigäther. Ist das einmal constatirt, so ist es leicht, auf den Gedanken zu kommen, dass die verhältnissmässig kleinen Quantitäten Schwefelsäure im Stande sind, beträchtliche Mengen einer Mischung von Alkohol und einer organischen Säure in Aether zu verwandeln; mit einem Worte ist hier ein ununterbrochener Process möglich, wie bei der Darstellung des gewöhnlichen Aethers nach der Methode von Mitscherlich. Der Versuch wurde so geleitet: Schwefelsäure wurde in eine Retorte gebracht. Ein Trichter mit ausgezogener Spitze ging durch den Tubulus bis auf den Boden der Retorte, welche in ein Paraffinbad gestellt wurde. Wenn dasselbe 130° erreichte, liess man eine moleculare Mischung aus Alkohol und Essigsäure aus dem Trichter fliessen. Der abdestillirte Aether wurde mit einer kleinen Quantität Wasser gewaschen und gewogen. Es ergab sich, dass mittels 10 Grm. Schwefelsäure 232 Grm. rohen Essigäthers erhalten wurden. Die Methode wurde auch zur Darstellung der Aether der zweibasischen Säuren angewandt. Die ununterbrochene Darstellung dieser Aether ist aber undenkbar wegen der Schwerflüchtigkeit dieser Verbindungen. Jedenfalls scheint diese Methode zur Darstellung z. B. des Bernsteinsäureäthyläthers von allen anderen die beste zu sein. Während zweistündigen Kochens mit umgekehrtem Kühler einer Mischung aus 20 Grm. Bernsteinsäure, 8 Grm. Alkohol und 1 Grm. Schwefelsäure wurden 25 Grm. roher Aether erhalten. Die Theorie fordert 29 Grm. Die Versuche zeigen, dass die Dauer der Reaction und die Temperatur des Erhitzens nicht durch eine grössere Quantität Schwefelsäure ersetzt werden können. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1176.)

Elissafof, Ueber das *sogen. Ceten.* Dieser Kohlenwasserstoff ist seit seiner Entdeckung sehr wenig untersucht worden. Dumas und Peligot haben ihn durch Destillation des Aethals mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt, seine Eigenschaften aber sehr oberflächlich beschrieben. Bei der Darstellung desselben nach den Angaben von D. und P. erhielt Vf. einen Kohlenwasserstoff, der keinen constanten Siedepunkt hatte. Die Analysen verschiedener Fractionen stimmten gut mit der Formel $C_n H_{2n}$. Es bilden sich augenscheinlich bei dieser Darstellungsmethode verschiedene Kohlenwasserstoffe, und das, was man bis jetzt als Ceten, $C_{16}H_{32}$, betrachtete, ist ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Um sie in genügenden Quantitäten für weitere Untersuchungen zu haben, sollte man zuerst für eine einfache Methode der Darstellung von reinem Cetylalkohol sorgen. Nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen scheint die fractionirte Destillation des rohen essigsauren Cetyläthers das Beste zu sein. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1176.)

C. Vincent, Ueber die Methode zur *Darstellung der Methylamine* aus den Destillationsproducten des Holzes. Im Anschluss an seine frühere Mittheilung über die Darstellung des Methylamins (C.-Bl. 1873. 259) macht Vf. jetzt Mittheilungen über die Bedingungen, unter denen man diesen Körper sowie auch das Di- und Trimethylamin erhält. Die rohe Holzessigsäure wird mit gelöschtem Kalke gesättigt und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält zuerst rohen Holzgeist, der reichliche Mengen Ammoniak und geringe Spuren von Methylamin enthält. Neutralisirt man den Alkohol mit Schwefelsäure,

so erhält man einen weissen, krystallinischen, nicht zerfliesslichen, in Methylalkohol unlöslichen und aus Wasser leicht krystallisirbaren Niederschlag. Die Lösung dieses Salzes, mit schwefels. Thonerde vermischt, giebt einen Alaun, welcher, durch Krystallisation gereinigt und durch Kali zersetzt, ein farbloses Gas mit allen Eigenschaften des gewöhnlichen Ammoniaks entweichen lässt. Wenn man den alkalischen Alkohol, anstatt ihn zu neutralisiren, in einem geeigneten Apparate rectificirt, so enthalten die ersten Partieen des Destillates eine kleine Menge Ammoniak und beträchtliche Quantitäten von Methylamin. Bei wiederholter Rectification bekommt man nur Spuren von Ammoniak und immer steigende Mengen von Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin. Vf. fing die 15 ersten Lit. Methylalkohol von der 4. Destillation aus einem Apparate, der ungefähr 1000 Lit. Alkohol enthielt, auf. Dieses Destillat war stark alkalisch und liess sich wegen der Heftigkeit der Reaction nicht direct sättigen Man musste es zuvörderst mit Wasser verdünnen. Nach der Neutralisation mit Schwefelsäure und dem Abdampfen im Wasserbade erhielt man einen braungefärbten klebrigen Syrup, welcher mit Kalilauge behandelt ein Gemenge der Amine entweichen liess. Dasselbe wurde durch Aetzkali getrocknet und in durch Eis gekühlte Ballons geleitet. Hierbei condensirte sich eine ansehnliche Menge einer farblosen, sehr beweglichen, flüchtigen, mit blassgelber Flamme brennenden, stark alkalischen Flüssigkeit, welche nach Häringslake roch und aus einem Gemenge von Di- und Trimethylamin bestand. Die in den abgekühlten Ballons nicht condensirten Producte wurden durch zwei mit destillirtem Wasser gefüllte Woulf'sche Flaschen geleitet, in denen sie vollständig absorbirt wurden. Die so erhaltene stark alkalische Lösung zeigte alle Eigenschaften einer Lösung von Methylamin. Sie wurde mit Oxalsäure gesättigt, im Wasserbade eingedampft und mit absolutem Alkohol behandelt; es blieb nur ein ganz unbedeutender Rückstand von oxals. Ammoniak. — Diese Versuche zeigen, dass die Methylamine sich bei der Verkohlung des Holzes nicht direct bilden, dass vielmehr zuerst nur Ammoniak entsteht, welches sich später mit den im Holzgeist enthaltenen Substanzen umsetzt. Um zu untersuchen, in Folge welcher Reaction diese verschiedenen Methylamine während der Destillation des alkalischen Amylalkohols entstehen, erhitzte Vf. in einem mit Kühlrohr versehenen Ballon Methylalkohol und wässriges Ammoniak, erhielt dabei aber keine Spur Methylamin; dasselbe negative Resultat ergab sich, als man das genannte Gemenge in geschlossenen Röhren auf 100° erhitzte. Da der rohe Methylalkohol beträchtliche Mengen von Aceton enthält, so vermuthete Vf., dass durch Einwirkung desselben auf Ammoniak die verschiedenen Methylamine und Aldehyde entstehen könnten nach den Gleichungen.

$$C_6H_6O_2+NH_3 = C_4H_4O_2+NH_2\,(C_2H_3),$$
$$C_6H_6O_2+NH_2\,(C_2H_3) = C_4H_4O_2+NH\,(C_2H_3)_2,$$
$$C_6H_6O_2+NH\,(C_2H_3)_2 = C_4H_4O_2+N\,(C_2H_3)_3.$$

Es wurde dem entsprechend Ammoniak in wässriger Lösung mit *Aceton* erhitzt, das Product mit Oxalsäure gesättigt und im Wasserbade zur Trockne gedampft. Der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, gab eine Lösung, welche man eindunstete; der Rückstand hiervon endlich wurde durch kaustisches Kali zersetzt und das dabei entweichende Gas in Wasser aufgefangen. Das hierdurch stark alkalisch gewordene Wasser entwickelte beim Erhitzen ein mit gelber Flamme brennendes Gas; es gab mit Cadmium einen weissen, im überschüssigen Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag und charakterisirte sich hierdurch als Methylamin. Die Gegenwart des *Aldehyds* unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton wurde nachgewiesen, indem man das Rohproduct rectificirte, das erste Destillat mit Essigsäure neutralisirte und einen Strom Schwefelwasserstoff hineinleitete, wobei sich Sulphaldehyd bildete, den man durch seinen charakteristischen Geruch erkannte. (C. r. **77.** 898.)

A. C. Oudemans jr., Bemerkungen über das *moleculare Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze.* (Ber. chem. Ges. **6**. 116.)

W. Markownikoff, *Ueberführung der Diäthoxalsäure in die Diäthylessigsäure.* Obgleich der Zusammenhang zwischen Oxysäuren der Reihe $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}C(OH)CO_2H$ und der einbasischen Säuren $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}CHCO_2H$ theoretisch festgestellt ist, sind doch die directen Umwandlungen der einen in die anderen noch nicht ausgeführt worden (Markownikoff hat früher angegeben, dass die Diäthoxalsäure mit HJ sich ganz anders verhält als z. B. die Milchsäure. Journ. d. R. chem. Ges. 1870.) Drobjasgin hat in des Vfs. Laboratorium aus dem diäthoxals. Aethyl mit PCl_5 chlorisocaprons. Aethyl dargestellt $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}CClCO_2C_2H_5$ und letzteres durch Natriumamalyam in die Isocapronsäure übergeführt. Der Aether der gechlorten Säure spaltet sich bei der Destillation in äthylcrotons. Aethyl und HCl, was man schon aus den Arbeiten von Frankland und Duppa und Geuther erkennen kann. Dieselbe Säure entsteht auch bei der Reduction und nachherigem Verseifen des äthylcrotons. Aethyls. In beiden Fällen bekommt man auch die Aethylcrotonsäure. Die vollständige Trennung der

beiden Säuren durch fractionirte Destillation gelang noch nicht wegen des kleinen Unterschiedes im Siedepunkte der beiden Säuren. Die Vff. haben nur so viel der genügend reinen Säure gehabt, um die Identität ihrer Eigenschaften mit den von F. und D. angegebenen zu constatiren. Die Dibromisocapronsäure, durch Vereinigung von Brom mit Aethylcrotons. erhalten (krystallinisch, schmilzt bei 77°), ist auch in die Untersuchung gezogen worden. Die Producte ihrer Einwirkung auf AgΘH sind noch nicht näher untersucht worden. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1175.)

V. Meyer und **C. Wurster**, Ueber die *Nitroverbindungen der Fettreihe.* (Forts.) Durch Vermischen einer Lösung von Nitroäthan in der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis mit Jodessigäther erhielt man unter Abscheidung von Jodkalium nach Zusatz von Wasser ein braunes, noch jodhaltiges Oel, das nach nochmaliger Behandlung mit alkoholisch-kalischer Nitroäthanlösung jodfrei war. Dasselbe enthält ausser etwas Nitroäthan reichliche Mengen eines stickstoffhaltigen, obstartig riechenden Oeles, das um 200° unter Zersetzung siedet. Auch bei einem Versuche, es im Körner'schen Vacuum zu destilliren, wurde es grösstentheils zersetzt. Mit Wasserdämpfen ist es nicht destillirbar. Eine Reinigung desselben war also nicht ausführbar. Mit Zinn? Salzsäure reducirt, gab es eine schwarze, schmierige Masse, aus der keine Amidobuttersäureverbindung erhalten werden konnte. Durch Behandlung mit siedendem Barytwasser gab das Oel neben etwas stickstoffhaltigem, leicht flüchtigem Product (Nitropropan?) nur kohlens. Baryt und braune Schmiere, aber kein Bariumsalz einer Nitrosäure. In ähnlicher Weise verliefen die meisten synthetischen Versuche, die mit anderen Jodüren u. Bromüren begonnen wurden; es trat zwar immer Abscheidung von Brom- oder Jodmetall ein, doch liessen sich keine charakterisirten organischen Verbindungen erhalten. Die Einwirkung von Jodbenzyl, welche bessere Resultate verspricht, sind die Vff. noch beschäftigt zu untersuchen.

Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure geht das Nitroäthan in Aethylendisulphosäure und durch englische Schwefelsäure in Essigsäure über.

Behandelt man Nitroäthan mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht bekanntlich nicht, wie durch Natronlauge, ein Niederschlag. Die Flüssigkeit erwärmt sich, bleibt sonst aber äusserlich unverändert. Verdünnt man nun mit Wasser, so wird durch verdünnte Schwefelsäure kein Nitroäthan gefällt. Schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten prachtvolle, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die sich zu prehnitähnlichen Drusen vereinigen. Dieselben besitzen einen süssen Geschmack, sind aschenfrei, stickstoffhaltig und verpuffen, der Flamme genähert, gelinde. Aus Wasser umkrystallisirt, zeigen sie den Siedepunkt 82°, wobei sie sich unter lebhafter Gasentwickelung in eine farblose, nicht mehr erstarrende Flüssigkeit verwandeln. Ob hier das Azo- oder Ozoxyäthan vorliegt, wird die nähere Untersuchung dieses Körpers zeigen, und wäre dies um so interessanter, als es auf keine Weise gelungen ist, aus dem Nitroäthan mit Natriumamalgam Azoverbindungen zu erhalten. Die aus diesem Versuche folgende Nichtexistenz des Kaliumnitroäthans, welches man in einer alkoholisch-kalischen Lösung des Nitroäthans bisher angenommen, und welche um so auffallender ist, als das Natriumnitroäthan so ausserordentlich leicht erhalten wird, erklärt in einfacher Weise die Erfolglosigkeit der Versuche, mit Hülfe dieser Lösungen Synthesen auszuführen. Es dürfte wohl kaum eine Reaction bekannt sein, in welcher Kali- und Natronhydrat sich so verschieden verhalten, als gegen Nitroäthan und seine Homologen. (Ber. chem. Ges. **6.** 1168.)

Demtschenko, Ueber die *Bildung des polymeren Isobutylaldehyds.* Vf. wollte aus Isobutylaldehyd $Θ_4H_8Cl_2$ erhalten, um die Umwandlungen dieses Körpers nach einigen Richtungen zu untersuchen, bekam aber bei der Einwirkung des PCl_5 auf Isobutylaldehyd ein Polymeres. Indem er sich mit der Reindarstellung und Bestimmung der Eigenschaften dieses Körpers beschäftigte, erschien die Arbeit von Barbaglia über denselben Gegenstand. Barbaglia erhielt $Θ_8H_8Θ_2$ bei dem Chloriren des $Θ_4H_8O$ konnte aber nicht bei der Wiederholung des Versuches dieselben Resultate erhalten. Die Bedingungen der Bildung dieses Körpers blieben also unbekannt. Aus den Versuchen des Vfs. folgt, dass die Polymerisation des Isobutylaldehyds unter denselben Umständen erfolgt, wie die des gewöhnlichen Aldehyds, d. h. bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Beim Zusammenbringen der Substanzen bemerkt man starke Erhitzung, und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbreie von feinen Nadeln. Ebenso wirkt auch PCl_5 wahrscheinlich durch die kleine Menge des HCl, welche es mit der Feuchtigkeit bildet. Daraus ersieht man, dass die Bildung des Polymeren bei Barbaglia auch durch das Vorhandensein des HCl und des Wassers erklärt werden kann. $Θ_8H_8Θ_2$ ist krystallinisch, schmilzt bei 59—60° und erstarrt wieder bei 88°. Siedepunkt 194°. Es krystallisist aus heissem Wasser und aus Alkohol in Nadeln, verhält sich ebenso bei der Sublimation. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1176.)

V. Meyer, Ueber die Einwirkung von *ameisens. Natron auf Sulphobenzoësäure und auf Benzoësäure.* (Ber. Chem. Ges. **6.** 1146; C.-Bl. 1873, 662.)

V. Meyer, Zur *Constitution der Benzoëreihe.* (Ber. Chem. Ges. **6**, 1155.)

W. A. van Dorp, *Synthese des Anthracens* und des *Dimethylanthracens*. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 207; C.-Bl. 1872. 644; 1873. 149.)

C. Liebermann und **Aug. Dittler**, Ueber *Pentabromresorcin* und *Pentabromorcin*. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 252; C.-Bl. 1873. 166.)

C. Libermann, Ueber *Cörulignon und dessen Derivate*. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 221; C.-Bl. 1872. 714; 1873. 504.)

F. Gerver, Ueber die *Sulphoorthotoluidinsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **169**. 373; C.-Bl. 1873. 645.)

A. C. Oudemans jr., Ueber ein *neues Chininhydrat*. Die verschiedenen bisher bekannten Chininhydrate sind $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2 + 2H_2\Theta$ und $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2 + 3H_2\Theta$, von welchen das erstere von Hanamann durch Fällen einer heissen Lösung von schwefels. Chinin mit Ammon als eine beim Erkalten glasige Masse bereitet wurde und das letztere gewöhnlich leicht krystallynisch erhalten wird, wenn man eine kalte Chininlösung mit überschüssigem Ammoniak fällt und den Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung lässt. Zweifelhaft scheint das Bestehen eines Hydrates mit $1H_2\Theta$. Die hierauf bezüglichen Angaben betreffen das γ-Chinin von van Heyningen und es scheint, dass sich das anormale Verhalten dieser Base (u. a. das Bilden eines Sulphats mit 1 Mol. Krystallwasser) am besten erklären lässt, wenn man annimmt, dass van Heyningen Chinidin anstatt Chinin unter den Händen hatte. Vor Kurzem untersuchte Vf. zwei Präparate, welche zu gleicher Zeit aus zwei unterschiedenen Portionen von reinem schwefels. Chinin bereitet waren und zwar durch Eintröpfeln der Alkalilösung in überschüssige verdünnte Ammoniaklösung bei einer Temperatur von 11°C. Das specifische Drehungsvermögen beider Präparate war —150° anstatt ungefähr —140°, wie es stets bei dem Hydrat mit $3H_2\Theta$ beobachtet wurde. Anfangs glaubte Vf. diese grosse Abweichung einem Versehen oder einer unwillkürlichen Verunreinigung mit Chinidin zuschreiben zu müssen. Es stellte sich aber bald heraus, dass beide Präparate rein waren, aber anstatt 3 Mol. 9 Mol. Hydratwasser enthielten. Das eine verlor beim Trocknen auf 40°C. und später auf 100°C. 31,4, das andere 32,6 p. c. an Gewicht (9 Mol. $H_2\Theta = 33{,}3$ p. c.). Unter dem Mikroskope waren beide amorph, unterschieden sich sonst aber für das unbewaffnete Auge in Nichts von dem Hydrat mit $3H_2\Theta$. An der Luft verloren beide Pulver ziemlich schnell Wasser, und diese Erscheinung machte sich sogar beim Abwägen einer zur Analyse dienenden Probe bemerkbar. Vf. bemerkt, dass hier an hygroskopisches oder aufgesogenes Wasser nicht gedacht werden kann, denn die Pulver geben beim starken Pressen zwischen Fliesspapier Nichts daran ab. Die hier mitgetheilte Beobachtung, obgleich von sehr untergeordnetem wissenschaftlichen Werthe, kann vielleicht einige Bedeutung haben für Jeden, der in der Lage ist, grössere Mengen von Chinin kaufen zu müssen. Bei dem hohen Preise des Alkaloids wird ein Mehr von 20 p. c. Wasser im Präparate Niemandem gleichgültig sein. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1165.)

7. Analytische Chemie.

R. Hennig, Ueber *quantitative Analyse durch Spectralbeobachtungen*. Gleichliegende Absorptionsstreifen der Spectren von verschiedenprocentigen Lösungen eines und desselben Farbstoffes zeigen ein Lichtabsorptionsvermögen, welches dem Procentgehalte der Lösungen umgekehrt proportional ist. Oder umgekehrt: Zeigen gleichliegende Absorptionsstreifen gleiches Lichtabsorptionsvermögen, so verhalten sich bei ungleichen Concentrationsgraden die Flüssigkeitschichten umgekehrt wie die Concentrationsgrade. Beide Sätze gründen sich darauf, dass bei wachsender Dicke der Schicht irgend eines Licht absorbirenden Mediums, welches der Spectralbeobachtung unterworfen wird, das Lichtabsorptionsvermögen der einzelnen Schichten ihrer Dicke proportional ist. Zur praktischen Verwerthung des Vorstehenden ist also zuerst eine Vorrichtung nöthig, welche uns gestattet, die beobachtete Flüssigkeitsschicht nach Belieben höher oder niedriger machen zu können und es zugleich zulässt, mit möglichster Genauigkeit die Höhe derselben zu bestimmen. Die Ausführung dieser Hauptbedingung hat Vf. wesentlich dadurch erleichtert, dass er einen Spectralapparat anwandte, der eine verticale Aufstellung erlaubt. Der benutzte Spectralapparat ist nach Janssen-Hofmann'scher Construction verfertigt und hat ein Stativ, welches einem grossen Mikroskopstativ ähnlich, und ausser mit einem mit Oeffnung versehenen Objecttische, auch noch zur Aufnahme eines allseitig verstellbaren Spiegels hergerichtet ist. Gewöhnlich lässt sich jedes grössere Mikroskopstativ leicht zur Aufnahme des Spektroskopes einrichten dadurch, dass man event. die Tubusröhre bis zur leichten Reibung mit Kork ausfüttert. Das Spaltrohr des Spectralapparates ist etwas abweichend von der gewöhnlichen Weise construirt. Zur Abhaltung des sämmtlichen fremden Lichtes ist die Spaltvorrichtung etwa 2,5 Cen. vom Rande innerhalb des Rohres angebracht und der überstehende Rand aussen mit einem Tischchen an der Seite versehen, welches in der Mitte eine Oeffnung hat, die mit dem Reflexionsprisma correspondirt. Dieses Tischchen dient zur Aufnahme des Objectes, das mit Federklammern darauf befestigt wird. Das Object wird ebenso, wie das Spaltrohr von unten, durch einen ganz gleichen versilberten Planspiegel von der Seite er-

leuchtet; die allseitige Beweglichkeit beider Spiegel gestattet aber zugleich sie auf dieselbe Lichtquelle einzustellen. Der Flüssigkeitsbehälter (G_1), welcher auf den anderen Objecttisch kommt, hat folgende Einrichtung. Ein ringförmiges Glasgefäss, ein Stück von einer genau calibrirten Glasröhre, ist unten durch eine gut plan geschliffene Glasplatte geschlossen, und in den Falz eines Messingringes eingesetzt, dessen drei Stellschrauben gestatten, dem Gefässe eine völlig horizontale Stellung zu geben. Am besten hält man sich Gefässe von verschiedener Höhe vorräthig und giebt ihnen eine innere Weite von 1—2 Cen. Man bestimmt alsdann in diesen Gefässen, welche Höhe eine genau gemessene Quantität Wasser in ihnen einnimmt, und kann hieraus dann leicht diese Höhe für jede beliebige Quantität Wasser durch Rechnung finden.

Für den seitlichen Objecttisch benutzt man ähnliche Gefässe (G_2), aber ohne den Messingring und durch eine federnde Vorrichtung von beiden Seiten durch aufgelegte Glasplatten verschliessbar. Die Höhe dieser Gefässe wird durch genaue Messung festgestellt. Ausserdem bedarf man noch das seitliche Objectgefäss mit der zu untersuchenden Lösung, während das horizontale Gefäss zur Aufnahme einer ebensolchen Lösung, aber von genau bekanntem Gehalte, dient. Vorher muss jedoch noch der Lichtverlust bestimmt werden, welchen das zweite Spectrum durch das Reflexionsprisma, die Ungleichheit der Gefässe etc., gegenüber dem anderen, erleidet. Dieser Verlust ist für die verschiedenen Concentrationsgrade einer und derselben Flüssigkeit stets gleich und es genügt deshalb eine einmalige Bestimmung desselben. Von einer Farbstofflösung von bestimmtem Gehalte wird sowohl G_2, wie G_1 angefüllt und zwar G_1 ungefähr so weit, dass die Schicht darin etwas niedriger steht als in der Glaszelle G_2; ebenso füllt man die graduirte Bürette mit der genannten Flüssigkeit. Dann richtet man den Apparat so, dass beide Spiegel gegen Object und Lichtquelle (Petroleumflamme) gleich geneigt sind, und tropft hierauf aus der Bürette so viel zu der Lösung in G_1, dass die beobachteten Absorptionsstreifen der beiden übereinander liegenden Spectra von G_1 und G_2 gleiche Intensität besitzen. Da der Streifen im Spectrum von G_2 durch die angeführten Ursachen dunkler erscheint, so muss die Schicht h_1 natürlich höher sein als h_2, um eine ebenso grosse Absorption zu veranlassen. Der Unterschied beider Schichten $h_1—h_2$ ist demnach der Werth, den wir in allen Fällen dem erhaltenen Ausdrucke für die Schicht in G_1 zuzählen müssen, um genaue Resultate zu erlangen. Bei verschiedenen Concentrationen werden die Differenzen zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten bedeutend erheblicher sein. Es wirkt aber nicht allein der gelöste Farbstoff absorbirend auf die betreffenden Spectralregionen, sondern auch das Lösungsmittel hat seinen Antheil daran, und um den daraus resultirenden Fehler zu vermeiden, müssen wir den Werth für den Unterschied der beobachteten Flüssigkeitssäulen, multiplicirt mit dem Absorptionscoëfficienten des Lösungsmittels, in Abzug bringen.

Um die Beobachtung der Helligkeitsunterschiede der betreffenden Absorptionsstreifen zu erleichtern, hat sich Vf. einer Abblendungsvorrichtung bedient nach dem Vorgange von Vierordt, in seiner Anwendung des Spectralapparates zu photometrischen Zwecken. Nur hat er diese Vorrichtung etwas modificirt. In dem Ocularrohre des Beobachtungsfernrohres sind an der Stelle, wo die gewöhnliche Blende und auch das Fadenkreuz sich befinden, auf zwei gegenüberliegenden Stellen Oeffnungen von etwa 3 Mmtr. Höhe gemacht, welche fast den ganzen Umfang des Rohres bis auf zwei Stellen von je 0,5 Cmtr. durchschneiden. Durch diese Schlitze lässt sich eine Platte hin- und herschieben, welche in der Mitte eine durch s'Gravesand'sche Schneiden verschliessbare Oeffnung hat. Die Schneiden sind von aussen durch eine Schraube beweglich und gestatten eine beliebige Verengerung der Spalte. Auch Vf. kann die Beobachtung von Vierordt nur bestätigen, dass gerade diese Abblendungsvorrichtung sehr viel zur Schärfe der Resultate beiträgt, ja dass ohne sie eine genaue Beobachtung gar nicht möglich wäre. Es lassen sich nun nicht blos Lösungen von Farbstoffen nach der hier angeführten Methode vergleichen, sondern man kann dieselbe auf die verschiedensten Aufgaben der quantitativen Spectralanalyse ausdehnen. (Poggend. Annal. **149**. 319.)

Eug. Schaal, *Alizarin als Indicator beim Titriren.* Bei seinen Versuchen, mit Alizarin zu färben, fiel dem Vf. die ausserordentliche Empfindlichkeit einer Alizarinlösung gegen Alkalien, sowie einer neutralen Lösung von Alizarin gegen Säuren auf; er hat deshalb versucht, Alizarin als Indicator beim Titriren zu benutzen und fand seine Erwartung vollständig bestätigt. Es ist nämlich eine Alizarinlösung noch weit empfindlicher als Lackmus, und Vf. hat gefunden, dass $^1/_{800000}$ Alkali noch deutlich angezeigt, sowie, dass eine neutrale Alizarinlösung bei starker Verdünnung von 0,0007 Salzsäure noch gelb gefärbt wird. Die Alizarinlösung stellt man dar, indem man überschüssiges Alizarin mit einem Tropfen Carbolsäure in Kalilauge kochend löst und vom Alizarin kalt abfiltrirt. Eine derartige Lösung hat sich, leicht bedeckt, von März bis October gut gehalten, während eine Lösung ohne Carbolsäure nach einigen Wochen zersetzt war. Die Reaction ist schärfer, wenn man zuerst mit Säure übersättigt und dann mit Lauge rückwärts titrirt. Sobald die gelbe Farbe in Rosa übergeht, ist die Säure abgestumpft; die kleinste Spur Alkali genügt hierzu. Neutralisirt man eine alkalische Lösung mit Säure, so fällt es nicht so scharf in

die Augen, besonders stören Spuren von Kalk, Thonerde u. s. w. Tropft man eine Lösung von Alizarin in destillirtem Wasser in Brunnenwasser und erwärmt, so färbt sich das Wasser roth, ein Beweis, dass es alkalisch ist, und es lässt sich auch der Alkaligehalt des Wassers hiermit bestimmen, ohne dass man nöthig hätte, es einzudampfen. Tränkt man Papierstreifen mit einer alkoholischen Alizarinlösung einerseits und mit der oben beschriebenen neutralen Alizarinlösung andererseits, so hat man einen Ersatz für rothes und blaues Lackmuspapier. (Ber. chem. Ges. **6**. 1180.)

Rüdorff, Ueber die *massanalytische Bestimmung des Ammoniaks* in seinen Salzen. Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen geschieht bekanntlich durch Kochen desselben mit überschüssiger Kalilauge, Einleiten des entweichenden Ammoniaks in Normalsäure und Zurücktitriren des Ueberschusses der letzteren. Wenn schon ein längeres Kochen einer solchen Aetzkali haltigen Flüssigkeit wegen des stets eintretenden Stossens eine unangenehme Operation ist, so wird diese Unannehmlichkeit noch sehr erheblich gesteigert, wenn auf Zusatz des Kalis ein Niederschlag entsteht, wie dieses der Fall ist, wenn das Ammoniak in einer ein Metallsalz enthaltenden Flüssigkeit bestimmt werden soll. Das Kochen erfolgt dann unter sehr heftigem Stossen und in nicht wenigen Fällen wird die Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert oder dieses zerspringt. Da Vf. eine grosse Anzahl solcher Ammoniakbestimmungen auszuführen hatte, so wandte er alle sonst wohl in Vorschlag gebrachten Mittel, das Stossen einer solchen Flüssigkeit beim Kochen zu vermeiden, an, allein alle zeigten sich als mehr oder weniger wirkungslos. Und nach vielen misslungenen Versuchen verfiel er auf ein naheliegendes Mittel, das Stossen einer solchen kochenden Flüssigkeit durchaus zu vermeiden. Es besteht dieses darin, dass man die Flüssigkeit durch eingeleiteten Wasserdampf kocht. Bekanntlich lässt sich durch Wasserdampf von 100° eine Salzlösung, deren Siedepunkt weit über 100° liegt, bis zum Kochen erhitzen. Es wurde das zu untersuchende Salz in ein Kochfläschchen von 3—400 C.-C. Inhalt gebracht, in etwas Wasser gelöst und zu der Lösung conc. Kali- oder Natronlauge gesetzt. Die Flasche wurde mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen. Durch die eine Durchbohrung führte ein Glasrohr bis auf den Boden des Gefässes und stand aussen mit einer Kochflasche in Verbindung, in welcher Wasser gekocht wurde. Durch die zweite Durchbohrung ging ein unter dem Korke mündendes Glasrohr, welches die entweichenden Wasserdämpfe und das Ammoniak in ein Glasgefäss leitete, in welchem der Wasserdampf condensirt und das Ammoniak durch Normalschwefelsäure absorbirt wurde. Das zuleitende Glasrohr ragte nur so weit in dieses Kochfläschchen hinab, dass es selbst nach der Condensation des Wasserdampfes nicht die Flüssigkeit berührte. Zur Abkühlung stand es in einer weiten Schale mit kaltem Wasser. Um eine vollständige Absorption des Ammoniaks zu bewirken, passirte das entweichende Gas noch einen Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat mit Normalschwefelsäure. Durch die dritte Durchbohrung ging ein kurzes aussen durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossenes Glasrohr. Durch Ausströmenlassen von etwas Wasserdampf aus diesem Rohre gegen rothes Lackmuspapier konnte das Ende der Operation erkannt werden. Dass die alkalische Flüssigkeit enthaltende Kochfläschchen stand auf einem Sandbade und wurde durch eine kleine Flamme soweit erwärmt, dass ein schwaches Kochen eintreten konnte. Hierdurch wurde vermieden, dass die Flüssigkeit, durch Condensation des eingeleiteten Wasserdampfes sich unnöthiger Weise verdünnte. Es erfolgte ein ruhiges gleichmässiges Sieden. Nachdem alles Ammoniak überdestillirt war, wurde die gesammte Menge der vorgeschlagenen Normalschwefelsäure in ein Glas gespült und der Ueberschuss derselben zurückgemessen. Von der Zuverlässigkeit der Methode hat sich Vf. durch besondere Versuche überzeugt. (Pogg. Ann. **149**. 379.)

Untersuchungen über die krystallinische Dissociation (Forts.): Grösse und Vertheilung der Arbeit beim Auflösen der Salze,

von

P. A. Favre und C. A. Valson.

Die Auflösung eines Salzes in Wasser ist in der Regel von einer Verminderung des Gesammtvolumens, des Salzes sowohl wie des Lösungsmittels, begleitet, welche man leicht bestimmen kann, wenn man die Dichte der Salzlösung mit den Dichten des Salzes und des Lösungsmittels vergleicht. Da nun auch auf anderen Wegen eine Volumverminderung des Wassers bewirkt werden kann, z. B. durch Abkühlung, d. h. durch Entziehung einer gewissen Wärmemenge, so kann man die Zahl der

Calorien, welche einer gewissen Contraction des Wassers entsprechen, und demnach auch die dabei geleistete mechanische Arbeit bestimmen. Wenn man nun auf Grund der Principien der mechanischen Wärmetheorie annimmt, dass die verschiedenen Kräfte, welche denselben Effect hervorbringen und sich in einander überführen lassen, äquivalent sind, so folgt daraus, dass man durch Messung der Volumverminderung beim Auflösen der Salze ein Maass für die von dem Salze auf das Wasser ausgeübte Coërcitivwirkung erlangt.

Die Vff. haben dieses Princip bereits bei ihren Untersuchungen über die Auflösung des schwefels. Natrons in Wasser angewendet (C.-Bl. 1872. 572). Sie dehnen dasselbe jetzt auf eine Reihe anderer Salze, welche sowohl im wasserfreien als auch im krystallisirten wasserhaltigen Zustande existiren, aus. Zu diesem Zwecke war es zuvörderst nöthig, genau die Dichtigkeiten der Salze in diesen beiden Zuständen und überdies auch die Dichte der entsprechenden normalen Lösungen, d. h. derjenigen Lösungen, welche 1 Aeq. wasserfreies Salz (in Grm.) im Liter enthalten, zu bestimmen. Diese verschiedenen Bestimmungen wurden unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt. Bei Flüssigkeiten lässt sich die Dichtebestimmung ohne sonderliche Schwierigkeiten mit grosser Genauigkeit ausführen. Nicht so ist es bei festen Körpern. Indem die Vff. ihre Resultate mit denen anderer exacter Forscher verglichen, sind sie zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Dichte eines Salzes keine absolut constante Grösse ist. Vielmehr muss man annehmen, dass die Umstände der Entstehung des Salzes, z. B. die langsamere Krystallisation oder rasche Erzeugung durch Fällung, geringe Abweichungen zur Folge haben. Bekanntlich hat man dies schon für verschiedene andere Körper, z. B. Schwefel, Phosphor und eine grosse Anzahl von Metallen, deren Dichte mit ihrem Molecularzustande schwankt, dargethan. Vielleicht ist es auch nothwendig, die Capillarwirkung zu berücksichtigen, wenn man die Dichte pulverförmiger Salze, die in diesem Zustande eine grosse Oberfläche darbieten, unter einer Flüssigkeit bestimmt. Endlich kann auch letztere eine wirklich chemische Wirkung auf das Salz ausüben. Bei der Mehrzahl der Salze wurde Terpentinöl angewendet; die Jodüre aber erleiden durch dieses, welches vorher längere Zeit mit der Luft in Berührung gestanden hat, eine Zersetzung, indem Jod abgeschieden wird. In folgender Tabelle findet man die Resultate zusammengestellt:

Tabelle I.

Formeln.	Dichte d. wasserfr. Salze	Temperat.	Dichte d. wasserhalt. Salze	Temperat.	Dichte d. normal. Flüssigk.	Temperat.
ClCa,6HO	2,160	27,0°	1,701	17,1°	1,0439	15,0°
ClSr,6HO	3,035	17,2	1,932	17,2	1,0667	15,0
ClBa,2HO	3,844	16,8	3,054	15,5	1,0887	14,9
BrNa,4HO	3,198	17,3	2,165	16,8	1,0768	14,8
BrSr,6HO	3,985	20,5	2,358	17,9	1,1024	18,2
JNa,4HO	3,654	18,2	2,448	20,8	1,1104	14,8
$NO_6Ca,4HO$	2,504	17,9	1,878	18,0	1,0578	14,8
$NO_6Sr,4HO$	2,980	16,8	2,249	15,5	1,0811	14,8
$SO_4Na,10HO$	2,681	20,7	1,455	26,5	1,0606	21,2
$SO_4Cu,5HO$	3,707	19,0	2,248	18,9	1,0776	20,2
$SO_4Al^2/_3,6HO$	2,672	22,5	1,767	22,1	1,0568	22,0
$SO_4Cr^2/_3,5HO$	2,743	17,2	1,867	17,2	1,0600	15,0
$SO_4\left(\frac{K,Cu}{2}\right)\frac{7HO}{2}$	2,784	20,5	2,186	18,8	1,0713	20,2
$CO_3Na,10HO$	2,407	20,5	1,456	19,0	1,0519	18,2
$Bo_7Na,10HO$	2,371	20,0	1,711	20,0	1,0190	20,2
$Bo_6,6HO$	1,825	21,6	1,493	20,5	1,0106	20,2

Mit Hülfe dieser Zahlen lassen sich nun die Contractionsverhältnisse feststellen. Die Vff. geben als Beispiel die Berechnung für das kohlensaure Natron:

Wasserfreies Salz . . .	Aequivalent (P)	53 Grm.
	Dichte (D)	2,407
	Volum $\left(V=\frac{P}{D}\right)$	22,02 C.-C.
Wasserhalt. Salz mit 10 HO	Aequivalent (P)	143 Grm.
	Dichte (D)	1,456
	Volum $\left(V=\frac{P}{D}\right)$	98,22 C.-C.
Volum des wasserfreien Salzes		22,0 C.-C.
Volum des Krystallwassers		90,0 „
Summe beider Volumen		112,0 C.-C.
Volum von $CO_3Na, 10HO$		98,2 „
Contraction bei der Krystallbildung		13,8 C.-C.
Normale Lösung . . .	Gewicht d. Flüssigk. (P)	1053,0 Grm.
	Dichte (D)	1,0519
	Volum $\left(V=\frac{P}{D}\right)$	1001,0 C.-C.

Hieraus ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Das wasserfreie kohlens. Natron und das Wasser erleiden, indem sie sich zu einem Krystalle mit 10 Aeq. Wasser verbinden, eine Contraction von 13,8 C.-C. auf 112,0 C.-C., d. h. ungefähr $^1/_8$ des Gesammtvolumens der constituirenden Elemente.

2. Da das Volum des wasserfreien Salzes 22,0 und der normalen Lösung 1001,0 C.-C. ist, so ergiebt sich, dass das Gesammtvolum der constituirenden Elemente (1022,0 C.-C.) eine Contraction von 21,0 C.-C. erlitten hat.

3. Wenn man von der Contraction 21,0 C.-C., welche der Lösung des wasserfreien Salzes entspricht, die Contraction 13,8, die bei der Krystallbildung stattfindet, abzieht, so bleiben 7,2 C.-C., welche Zahl der Contraction entspricht, die durch die Auflösung von 1 Aeq. wasserhaltigen Salzes entsteht.

Wenn man diese Rechnung für jedes der obigen Salze ausführt, so ergeben sich die in den Rubriken a, b (a—b) aufgeführten Zahlen der Tabelle II. a. bedeutet die Contraction des Gesammtvolumens von Salz und Lösungsmittel, veranlasst durch die Auflösung des wasserfreien Salzes; b. die Contraction während der Krystallbildung und (a—b) die Contraction in Folge der Auflösung des wasserhaltigen Salzes. Zugleich enthält diese Tabelle noch die Interpretation der Versuchsresultate vom thermischen und mithin auch vom mechanischen Gesichtspunkte aus. In ihrer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1872. 574) haben die Vff. gezeigt, dass eine Contraction von 1 C.-C. per Liter Wasser bei 15° 7576 Cal. entspricht (wobei das Gramm als Einheit gilt) und dass demnach diese Zahl das Maass für die Arbeit abgiebt, welche nöthig ist, um das Volumen von 1 Lit. Wasser um 1 C.-C. bei 15° zu vermindern. Um daher die thermischen Effecte, welche den oben mit a, b u. (a—b) bezeichneten Contractionen entsprechen, in Calorien auszudrücken, hat man die entsprechenden Zahlen mit 7576 zu multipliciren. Auf diese Weise sind die in den Columnen A, B und (A—B) verzeichneten Zahlen erhalten worden.

Tabelle II.

Formeln	a C.-C.	A Cal.	b C.-C.	B Cal.	(a—b) C.-C.	(A—B) Cal.
ClCa,6HO	14,5	109852	15,3	115913	-0,8	-6061
ClSr,6HO	14,3	108337	11,1	84094	3,2	24243
ClBa,2HO	12,3	93185	5,1	38638	7,2	54547
BrNa,4HO	8,0	60608	4,0	30304	4,0	30304
BrSr,6HO	11,8	89397	9,7	73487	2,1	15910
JNa,4HO	5,4	40910	1,0	7576	4,4	33334
NO_6Ca,4HO	9,7	73487	5,8	43941	3,9	29546
NO_6Sr,4HO	12,7	96215	8,5	64396	4,2	31819
SO_4Na,10HO	16,7	126519	5,8	43941	10,9	82578
SO_4Cu,5HO	19,3	146217	11,0	83336	8,3	62881
$SO_4Al^2/_3$,6HO	21,0	159096	12,5	94700	8,5	64396
$SO_4Cr^2/_3$,5HO	18,5	140156	9,6	72730	8,9	67426
$SO_4\left(\frac{K,Cu}{2}\right),\frac{7HO}{2}$	18,5	140156	6,1	46214	12,4	93942
CO_3Na,10HO	21,0	159096	13,8	104549	7,2	54547
Bo_7Na,10HO	34,4	260614	20,9	158338	13,5	102276
Bo_6,6HO	16,2	122731	9,3	70457	6,9	52274

Die Lösung der wasserfreien und wasserhaltigen Salze erfolgt unter Wärmeentwickelung oder Wärmeabsorption. Diese positiven oder negativen Wärmemengen, welche durch das Quecksilbercalorimeter bestimmt wurden, findet man in der Tabelle III, wo C und C′ die auf wasserfreies, resp. wasserhaltiges Salz bezüglichen Wärmemengen bedeuten; die Differenz C—C′ ist demnach die der Krystallbildung entsprechende Wärmemenge.

Tabelle III.

Formeln.	C	C′	(C—C′)
ClCa,6HO	+9053	—1629	+10682
ClSr,6HO	+5483	—3586	+ 9069
ClBa,2HO	+1172	—2418	+ 3590
BrNa,4HO	+ 109	—4882	+ 4991
BrSr,6HO	+7850	—3112	+10962
JNa,4HO	+1762	—5716	+ 7478
NO_6Ca,4HO	+2014	—4061	+ 6075
NO_6Sr,4HO	—2384	—6415	+ 3977
SO_4Na,10HO	+ 354	—9300	+ 9654
SO_4Cu,5HO	+8198	—1274	+ 9472
$SO_4Al^2/_3$,6HO	„	+1359	„
$SO_4Cr^2/_3$,5HO	„	—1085	„
$SO_4\left(\frac{K,Cu}{2}\right),\frac{7HO}{2}$	+4190	—6854	+11044
CO_3Na,10HO	+3658	—7840	+11498
Bo_7Na,10HO	+5092	—11110	+16202
Bo_6,6HO	„	„	„

Die Discussion sämmtlicher Resultate führt zu den nachstehenden Schlussfolgerungen:

1. Die Salze ordnen sich nach den Contractionen in folgender aufsteigender Reihe: Borate, Carbonate, Sulphate, Chloride, Nitrate, Bromide, Jodide.

2. Die durch ein wasserfreies Salz bewirkte Contraction ist grösser als die durch das wasserhaltige Salz bewirkte. Das Chlorcalcium ist das einzige Salz, welches in dieser Hinsicht keine grosse Verschiedenheit in genannten beiden Zuständen zeigt,

3. Die Contraction, welche durch Auflösung eines wasserhaltigen Salzes hervorgebracht wird, ist im Allgemeinen geringer, als die durch die Krystallbildung bewirkte Contraction.

4. Wenn man die thermischen Resultate der Tabelle II. und III. mit einander vergleicht, so erkennt man (was die Vff. schon früher für das schwefels. Natron dargethan haben), dass die Wärmemengen, welche den Contractionen entsprechen, weit grösser sind, als die durch das Calorimeter angegebenen. Dies rührt daher, dass die durch die Contraction des Wassers bei der Auflösung erzeugte Wärmemenge nicht, wie bei der freien Abkühlung, nach aussen geht u. sensibel ist, sondern oft vollständig durch das aufgelöste Salz, welches sich dissociirt, absorbirt wird. Diese Wärme geht in den latenten Zustand über. Die durch das Calorimeter angegebene Wärmetönung ist daher nur die Differenz (in der Regel von negativem Zeichen) zwischen dem thermopositiven Phänomen der Contraction des Wassers und dem thermonegativen Phänomen der Dissociation der Salzelemente. Die Vff. haben diese Bemerkung schon bei ihren Untersuchungen über das schwefelsaure Natron gemacht, und die gegenwärtigen Resultate gestatten, diesen Schluss auch auf andere Salze auszudehnen.

5. Nach dem Vorhergehenden müssen die durch das Calorimeter gefundenen, in der Tabelle III. verzeichneten Wärmemengen je nach ihrem Zeichen zu den Zahlen der Tabelle II. entweder addirt oder von denselben subtrahirt werden, um diejenigen Wärmemengen zu erhalten, welche ausschliesslich dem Phänomen der Lösung zugehören. So giebt z. B. das wasserfreie kohlens. Natron bei der Auflösung eine Contraction von 21 C.-C., welche 159096 Cal. entspricht; von diesen giebt aber das Calorimeter nur 3658 Cal. an; die der Auflösung zukommende Zahl ist also 155438. Andererseits verursacht die Auflösung des krystallisirten kohlens. Natrons eine Contraction von 7,2 C.-C., welche 54547 Cal. entspricht; das Calorimeter dagegen giebt −7840 Cal. an. Um demnach das Maass für die der Lösung von $CO_3Na,10HO$ entsprechende Arbeit zu erhalten, muss man diese Zahl zu der vorhergehenden addiren, was 62387 Cal. giebt.

6. Die Tabelle III. giebt noch zu einigen anderen Bemerkungen Anlass. Die Werthe von C sind im Allgemeinen positiv; daraus folgt, dass die wasserfreien Salze im Allgemeinen Wärme bei ihrer Auflösung entwickeln; das salpeters. Strontian macht allein eine Ausnahme. Die negativen Werthe von C′ zeigen im Gegentheile, dass die wasserhaltigen Salze im Allgemeinen Kälte erzeugen, wovon nur die schwefelsaure Thonerde mit 6 Aeq. Wasser eine Ausnahme macht; endlich sind die Werthe von C—C′ sämmtlich positiv, woraus folgt, dass alle untersuchten Salze, welche bei ihrer Krystallisation Wasser aufnehmen, dabei Wärme entwickeln. (C. r. 77. 577.)

Kleine Mittheilungen.

Schwefel und Phosphor in Bessemerroheisen. Die schlechteste Beimengung des amerikanischen Roheisens ist der Schwefel, welcher sich im Durchschnitte auf 0,207 p. c. beläuft — gegen 0,035 p. c. im englischen Cleveland-Roheisen — mithin beinahe 6 Mal im ersteren, während der andere allgemeine Feind, der Phosphor, in dem amerikanischen Roheisen zu 0,16 p. c. und in dem englischen zu 1,27 gefunden wird, also im letzteren 8 Mal so viel. Schwefel ist der alte Feind der Puddler und Phosphor der grosse Feind der Bessemer- wie aller anderen Stahlwerke. Die Verschiedenheit des Einflusses dieser Beimengung ist von beträchtlicher praktischer Wichtigkeit. Obgleich das beste aller Roheisensorten für die Bessemerwerke dasjenige ist, welches weder Phosphor noch Schwefel enthält, oder wenigstens die kleinste Quantität von jedem: so bestehen doch gute Gründe für die Annahme, dass da, wo eine bemerkenswerthe Quantität Phosphor vorhanden ist, ein derselben entsprechender Theil Schwefel eher vortheilhaft als nachtheilig erscheint. So ist ein Roheisen, welches 0,15 Schwefel u. 0,12 Phosphor enthält, besser geeignet, um Bessemer-Schienen und Radreifen herzustellen, als anderes Roheisen, welches nur 0,12 Phosphor, aber keinen Schwefel

enthält, übrigens aber dieselben Bestandtheile hat. Die zukünftige Entwickelung des Eisen-Gewerbes nimmt sichtlich die Richtung: Halbstahl, wie er jetzt beim Bessemerprocesse erzeugt wird, für ordinäres Puddeleisen zu substituiren, und die Vorzüglichkeit der Bessemerschienen, sowie die damit verbundene grössere praktische Ersparung ist völlig constatirt. Wenn dies nur einmal feststeht, so werden auch Radreifen von gleicher grösserer Härte unabweisbar nöthig werden. und so sind die beiden wichtigsten Elemente der Eisenbahnanlagen damit gefordert. In dem Maasse, wie sich die Geschicklichkeit der Bessemerarbeiten erweitert, und es ihnen gelingt, die Hauptschwierigkeit zu besiegen, indem sie eine grössere und zuverlässigere Gleichartigkeit, sowie eine sich gleich bleibendere Zusammensetzung erzielen, muss sich auch die Anwendung des Bessemerstähles zu allen den Zwecken, bei denen Dauerhaftigkeit des Materiales u. Ersparung am Gewichte erforderlich ist, ausdehnen. (Min. and Scient. Press. **26.** Nr. 25; durch B.- und Hüttenm.-Ztg. **32.** 328.)

Chemische Bestandtheile von Coptis trifolia Salisb., von Edw. Z. Gross. Diese unter dem Namen Goldfaden oder Mundwurz bekannte, in Nordamerika sehr verbreitete Ranunculacee, Linné's Helleborus trifolius, von dem die goldgelbe bittere Wurzel in ihrem Vaterlande als Rad. Coptis trifoliae gegen aphtöse Geschwüre im Munde in Gebrauch ist, wurde neuerdings von dem Vf. einer chemischen Analyse unterworfen, als deren Hauptergebniss anzusehen ist, dass die Pflanze neben Berberin ein eigenthümliches Alkaloid, *Coptin*, enthält. Vom Berberin unterscheidet es sich durch seine Farblosigkeit und dadurch, dass es mit Kaliumquecksilberjodid einen krystallinischen Niederschlag giebt. Coptin löst sich in kalter Schwefelsäure ohne Veränderung, giebt aber beim Erhitzen eine purpurrothe Lösung, wie Hydrastin. Als sonstige Bestandtheile von Coptis trifolia giebt Gross an: Harz, fettes Oel, Farbstoff, Holzfaser, Eiweiss und Zucker. Gerbs. und Gallussäure sind nicht vorhanden. Das Kraut liefert 4—5 p. c. Asche, wovon $^1/_{10}$ Kieselsäure ist. (Amer. Journ. Pharm. **14**. 193; N. Jahrb. Pharm. **39** 339.)

Technische Notizen.

Ueber die Indigküpe, von P. Schützenberger und F de Lalande. Wegen seiner Unlöslichkeit in neutralen, sauren oder alkalischen Lösungsmitteln kann der Farbstoff des Indigo bekanntlich nur nach vorheriger Reduction zu Indigoweiss auf Faserstoffen fixirt werden. Als Reductionsmittel für diesen Zweck haben die Vff. mit gutem Erfolge das *unterschwefligsaure Natron* angewendet. Ihr Verfahren ist folgendes: Doppeltschwefligs. Natron von 30—35° B. wird in einem geschlossenen Gefässe mit Zink in Berührung gebracht, das, um die Oberfläche zu vergrössern, in Form von Blech oder gekörnt angewendet wird und etwa $^1/_4$ des wirklichen Inhaltes des Gefässes ausfüllt. Nach etwa 1 Stunde wird die Flüssigkeit mit Kalkmilch im Ueberschusse zusammengebracht, welche die Zinksalze ausfällt. Man rührt um und filtrirt oder decantirt nach vorherigem Zusatze von Wasser die klare Flüssigkeit, alles möglichst unter Luftabschluss. Das so erhaltene unterschwefligs. Natron wird zu dem zerriebenen Indigo und so viel Kalk und Natron, als zur Lösung des reducirten Indigo nöthig ist, zugesetzt; die so erhaltene gelbe Flüssigkeit enthält als unlösliche Bestandtheile nur die erdigen Theile des Indigo. Aus 1 Kil. Indigo kann man so eine sehr concentrirte Küpe von nur 10—15 Lit. darstellen. Das Färben von Baumwolle erfolgt kalt, das von Wolle bei gelinder Wärme. In die mit Wasser gefüllte Küpe bringt man eine entsprechende Menge von dem reducirten Indigo und kann dann, wenn die Küpe in ihrer ganzen Höhe klar ist, sofort färben. Das überschüssige unterschwefligs. Natron reducirt fortwährend den Schaum, der sich auf der Oberfläche des Bades bildet; dem letzteren werden allmälig weitere Mengen von der conc. Indigolösung zugesetzt, und da man so die Küpe auf beliebig hoher Concentration erhalten kann, so kann man rasch alle beliebigen Nuancen darstellen. Für Baumwolle hat diese Küpe den Vorzug, eine leichte und rasche Arbeit zu ermöglichen, für Wolle noch den, mehr vor Störungen gesichert zu sein und solidere und frischere Nuancen zu geben als die ältere. Bei der Anwendung des Indigo zum Zeugdrucke (Echt- oder Solidblau) besteht das übliche Verfahren darin, dass man Indigweiss oder reducirten Zinnindigo (erhalten durch Fällen einer mit Zinn dargestellten Küpe durch Salzsäure oder durch Zusatz einer sauren Lösung von Zinnchlorid zu einer Vitriolküpe) mit Gummi verdünnt aufdruckt, mit Kalkmilch behandelt und durch Schwefelsäure und ein Seifenbad passirt. Dieses Verfahren ist schwierig und kostspielig und nur ein kleiner Theil des angewandten Indigo setzt sich wirklich auf der Faser ab. Die neue Methode mit unterschwefligs. Natron, die bereits in grossem Maassstabe ausgeführt worden ist, besteht nun darin, dass eine entsprechend conc. und verdickte alkalische Lösung von reducirtem Indigo mit unterschwefligs. Natron in starkem Ueberschusse aufgedruckt wird; zur Oxydation werden die Zeuge 12—14 Stdn. lang aufgehängt, dann wird gewaschen und geseift. Das unterschwefligs. Natron erhält das Indigotin fortwährend reducirt. Im Vergleiche mit den älteren Verfahren werden hierbei 50—60 p. c. Indigo erspart; die Nuancen sind schöner und solider und der Druck schärfer. Da die Farbe keiner nachträglichen Behandlung unterworfen zu werden braucht, so kann sie gleichzeitig mit den meisten anderen Farben aufgedruckt werden. (D. Ind.-Z. 1873. 374.)

Umwandlung des Chlornatriums in schwefelsaures Natron ohne Anwendung von Schwefelsäure, nach HARGREAVES. Das Verfahren von H. besteht darin, dass man ein Gemenge von Wasserdampf, Luft und schwefliger Säure, welche durch Verbrennen von Kiesen erzeugt ist, über erhitztes Chlornatrium leitet. Die Reaction geht sehr glatt von Statten; sie findet bei einer Temperatur Statt, welche die dunkle Rothglühhitze kaum erreicht; die Wärme, welche sich dabei entwickelt, ist fast hinreichend, so dass kaum eine besondere Erhitzung nöthig ist. Die Salzsäure, welche sich entwickelt, wird wie gewöhnlich in Thürmen verdichtet; man erhält daraus eine sehr conc. flüssige Säure (von 1,15 spec. Gew.?). Das gewonnene schwefels. Natron wird in gewöhnlicher Manier auf Soda verarbeitet. Man bringt das Steinsalz in Kammern von Eisenblech, welche 4 Mtr. hoch, 3 Mtr. lang und 2 Mtr. breit sein können. Die Reaction muss mit Langsamkeit geführt werden, damit alle schweflige Säure benutzt werde. Sie dauert ungefähr 14 Tage (vier Kammern: zwei Füllungen per Woche?) Wenn die Temperatur zu hoch steigt, so geht die Reaction nicht mehr gut von Statten und es wird Chlornatrium fortgeführt. Es ist wichtig, dass das Salz nicht zu dicht ist. Man nimmt es pulverisirt und trocknet es vor der Verwendung auf dem oberen Theile der Oefen; dabei ballt es sich zusammen und liefert feste, aber poröse Massen, die man in Stücke von der Grösse der Steine, mit denen man die Strassen ausbessert, zertheilt. In Widnes bei Liverpool wird von HARGREAVES Natronsulphat nach diesem neuen Verfahren erzeugt. Dasselbe ist offenbar in theoretischer Hinsicht sehr interessant und kann jeden Augenblick auch grosse praktische Wichtigkeit erlangen. Im Januar 1873 erhielt Vf. aus Liverpool die Nachricht, dass es auf gutem Wege des Gelingens wäre. (Bull. Soc. d'Enc. 1873. 358; Pol. C.-Bl. **27.** 925.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 47. **Chemisches Central-Blatt.** 19. November 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Cl. S. Wand, Versuche über die *Zersetzung des Schwefelarsens* durch Wasser. Das Schwefelarsen ist gegen heisses Wasser nicht so indifferent als gewöhnlich angenommen wird. Es wird bei Temperaturen über 35° durch Wasser zersetzt, während es unter 35° unzersetzt bleibt. Die Kohlensäure scheint günstig auf das Schwefelarsen zu wirken, d. h. in einer heissen Flüssigkeit, welche frei von Schwefelsäure ist, wird mehr Schwefelarsen zersetzt als in einer solchen, durch welche Kohlensäure streicht. In einigen Versuchen betrug dieser Unterschied, je nach der Temperatur, Dauer etc. 5 bis 8 p. c. (Arch. Pharm. [3] 3. 296.)

Osc. Ficinus, Ueber *Darstellung der Chromsäure*. Zur Darstellung der Chromsäure in grossen Krystallen benutzt man in der Regel das Verfahren von WARRINGTON (Vermischen von 1 Vol. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt chromsaurem Kali mit 1½ Vol. engl. Schwefelsäure); dieses Verfahren lässt aber sehr häufig im Stich, da die Schwefelsäure meist nicht concentrirt genug ist; es findet dann gar keine Ausscheidung von Chromsäure Statt. Weiterer Zusatz von Schwefelsäure fällt nur geringe Mengen Säure in Form von rothen Flocken. Besser ist es dann, die Flüssigkeit im Wasserbade abzudampfen, bis eine herausgenommene Probe, auf ein Uhrglas gebracht, Krystalle giebt; lässt man dann ruhig 2 Tage stehen, so erhält man schöne grosse Nadeln von Chromsäure. Bei öfterer Darstellung der Chromsäure nach diesem Verfahren benutzte Vf. die von der auskrystallisirten Säure abgegossene Schwefelsäure mit Vortheil wieder zu zwei neuen Portionen; es ist nur nöthig, auf dem Wasserbade etwas länger abzudampfen. Als er dieselbe Säure zur dritten Operation benutzte, krystallisirte etwas zweifach schwefels. Kali mit heraus. Handelt es sich blos um eine einmalige Darstellung der Chromsäure, so kann man die Schwefelsäure erheblich vermindern; vermischt man 5 Theile einer kalt gesättigten Lösung von zweifach chroms. Kali mit 5 Theilen englischer Schwefelsäure und dampft dann im Wasserbade ein, so erhält man schliesslich dieselbe Ausbeute und ebenso schöne Nadeln, als nach dem ursprünglichen Verfahren von WARRINGTON. Man presst die Chromsäure nach dem Abtropfen auf einem Trichter am besten zwischen Gypsplatten, die man sich leicht in jeder beliebigen Grösse giessen kann. Versuche zur Darstellung der Chromsäure aus chroms. Baryt haben keine genügenden Resultate ergeben. Ueber die von DUVILLIER hierzu vorgeschlagene Methode vergl. C.-Bl. 1872. 707. (Arch. Pharm. [3] 3. 23 u. 305.)

E. Fleischer, Ueber die *Manganate des Baryts*. Der grüne mangansaure Baryt ist vielfach als Farbe vorgeschlagen und wohl auch unter dem Namen Casseler oder ROSENSTIEHL's Grün in den Handel gebracht worden. Die beiden darüber publicirten Darstellungsmethoden gehen von dem Principe aus, entweder salpetersauren Baryt mit Manganoxyd oder Hyperoxyd zu glühen, oder Aetzbaryt mit Braunstein und chlors. Kali zu schmelzen. In beiden Fällen resultirt eine grüne Masse, jedoch scheint der zweite Process ein schöneres und gleichmässigeres Product zu liefern. Vf. hat nun auch andere directere Methoden zur

Darstellung des Barytgrüns in möglichst grosser Reinheit und Schönheit versucht, und hierbei einige Beobachtungen gemacht, welche nicht allgemein bekannt sein und darum einen Beitrag zur Kenntniss der Eigenschaften dieser Verbindungen liefern dürften. Fällt man eine grüne Lösung von mangans. Kali siedend durch Chlorbarium, so scheidet sich ein starker körniger aber unkrystallinischer Niederschlag von mangansaurem Baryt ab. Dieser Niederschlag hat eine violette fast blaue Farbe, lässt sich ziemlich gut durch Decantiren auswaschen u. kann auch zuletzt leicht abfiltrirt werden. Trocknet man den Niederschlag, so verblasst seine Farbe mit zunehmender Temperatur immer mehr, und erhitzt man ihn bis zur dunkelsten Rothgluth, so erscheint er fast vollständig weiss mit einem Stiche ins Graublaue. Erhitzt man dann unter Luftzutritt oder mit Oxydationsflamme stärker, so wird er allmälig vollständig grün, und treibt man die Erhitzung weiter, so geht seine Farbe zunächst in ein schönes Grünblau über, bis er endlich in hoher Hitze durch Reduction der Mangansäure eine schmutzig graubraune Masse bildet. Fällt man eine Lösung von übermangansaurem Kali mit Chlorbarium, so entsteht bei anhaltendem Kochen allmälig ein roth violetter (pfirsichblüthfarbiger) Niederschlag, während die Flüssigkeit noch stark violet gefärbt bleibt. Decantirt man ab und bringt den mit Wasser verdünnten Schlamm auf ein Filter, so bleibt auch hierbei der Niederschlag unzersetzt und kann, ohne seine Farbe zu verändern, bei 100° getrocknet werden. Erhitzt man alsdann das getrocknete Baryt-Permanganat allmälig, so erblasst dessen Farbe ebenfalls; jedoch zeigt es bei weiterem Erhitzen andere Eigenschaften als das Manganat. Sobald nämlich durch mässige Erhitzung die Farbe einmal verschwunden ist, gelingt es auf keine Weise, weder ein grünes noch blaugrünes Präparat durch blosses Erhitzen bei Luftzutritt zu erzeugen. Vielmehr geht die Masse bei gesteigerter Temperatur sehr rasch in die vorher erwähnte graubraune Mischung von Manganhyperoxyd und Baryt, resp. kohlens. Baryt, über. Es ist somit unter diesen Umständen nicht möglich, aus dem übermangansauren Baryt das Manganat von grüner Farbe zu bereiten. Als Grund dieses verschiedenen Verhaltens der beiden Baryt-Verbindungen betrachtete Vf. deren verschiedenen Mangangehalt, und da spätere Versuche, welche sogleich anzuführen sind, seine Annahme bestätigt haben, so führt er hier gleich die erklärenden Formeln an. Erhitzt man mangansauren Baryt unter Luftzutritt, so könnte BaO,MnO_3 zunächst geben $BaO + MnO_2 + O$; da jedoch die Masse farblos wird, so wäre es auch möglich, dass gar keine Zersetzung einträte, sondern die Verbindung blos Wasser verlöre. Denkt man sich nämlich, dass der wasserhaltige, blau violette Niederschlag in Grün übergeht (indem er allmälig Wasser verliert), so kann hierbei leicht ein Punkt eintreten, wo die Farbe bedeutend verblasst, resp. nicht mehr zu erkennen ist. Welche von diesen beiden Erklärungen aber auch gelte, immerhin bleibt auf ein Aeq. BaO ein Aeq. Mn übrig, so dass auch der Bildung von BaO,MnO_3 durch Luft und Hitze nichts im Wege steht. Anders verhält es sich mit dem übermangansauren Baryt. Der übermangansaure Baryt hat entsprechend dem Kalisalze die Formel BaO,Mn_2O_7. Tritt eine Reduction ein, gleichviel ob zu Mn_2O_6 (Mangansäure) oder zu Mn_2O_4 (Manganhyperoxyd), so enthält die Masse stets auf 1 Aeq. Baryt 2 Aeq. Mangan. Gesetzt nun, es bildete sich $BaO,MnO_3 + MnO_3 + O$, so würde die freie Mangansäure durch die Hitze in MnO_2 übergehen und schon dadurch die Masse bräunen. Wahrscheinlicher aber ist es, dass in der Hitze mangansaurer Baryt unter gleichzeitiger Entstehung von MnO_2 gar nicht gebildet wird, weil die höheren Oxydationsstufen des Mangans nur bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis, oder, präciser gesagt, in alkalischer Schmelze erhalten werden. Dass dies wirklich der Fall ist, beweisen folgende Versuche: 10 Grm. BaO,Mn_2O_7 wurden mit 2 Grm. $BaO,9HO$ erhitzt. Die Masse wurde Anfangs farblos, dann prächtig grün, endlich schön blaugrün. Es hatte sich also mangansaurer Baryt aus dem Permanganate gebildet. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als Vf. den Aetzbaryt durch Alkali oder Natron ersetzte. Dagegen gelang es nicht mit Aetzkalk, weil derselbe unschmelzbar ist.

Es geht also daraus hervor, dass auch aus übermangansaurem Baryt die grüne Manganfarbe gewonnen werden kann. Was nun die Farben selbst betrifft, so haben die Versuche Folgendes gezeigt. Das schönste Barytgrün giebt der geglühte mangans. Baryt. Weniger schön wird die Farbe nach dem Rosenstiehl'schen Verfahren (Schmelzen von Aetzbaryt-hydrat mit KO,ClO_5 u. MnO_2). Am ungleichmässigten, resp. schmutziggrün wird es durch Schmelzen von salpeters. Baryt mit MnO_2, indem hierbei leicht durch den sich bildenden salpeters. Baryt Reduction eintritt. Vielleicht liesse sich aber die Farbe verschönern, wenn man sie im Flammenofen unter starker Oxydationsflamme herstellt. Immerhin aber ist das Barytgrün lange nicht von der Schönheit als die blaugrüne, ja fast smalte-blaue Verbindung, über die bisher noch gar nichts in die Oeffentlichkeit gedrungen ist.

Die blaugrüne Baryt-Verbindung hat je nach der Bereitung verschiedene Nuancen. Vf. hat sie fast rein blau mit einem nur geringen Stiche ins Grünliche erhalten. So dargestellt, ähnelt sie am meisten der hellblauen Farbe der Schwungfedern mancher Papageien. Je mehr Grün sich dieser Farbe als Nuance beigesellt, desto stärker wird die Farbe als solche, verliert jedoch auch in demselben Maasse an Feinheit, wenn sie auch immer noch die rein grüne Farbe des Manganats an Schönheit übertrifft.

Was nun die Entstehung der blauen, resp. blaugrünen Barytfarbe betrifft, so ist dieselbe lediglich von der Alkalität der Masse abhängig. Ob jedoch eine bestimmte Zusammensetzung einer bestimmten Farbe entspricht, ist zu bezweifeln, weil die Höhe der Temperatur (welche jedoch niemals die helle Rothgluth übersteigen darf) ebenfalls von grossem Einflusse ist. So viel steht aber fest, dass sowohl der mangansaure als auch der übermangansaure Baryt, mit etwa 20 p. c. Barythydrat gemischt, beim Rothglühen jedesmal die blaugrüne Farbe liefert. Dass die blaugrüne Farbe blos von der Basicität abhängig ist, geht daraus hervor, dass ihr Pulver in schwachen Säuren zunächst in Grün übergeht und dann allmälig zersetzt wird. Die Widerstandskraft der Barytfarben ist übrigens ziemlich bedeutend. Selbst ziemlich starke Schwefelsäure kann stundenlang bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, ehe die Farbe zerstört wird. Ebenso wirkt auch kochende Pottasche so gut wie nicht auf die grüne Farbe. Jedenfalls erhöht man die Haltbarkeit namentlich der blauen Nuance, wenn man derselben einen kleinen Barytzusatz giebt, weil dadurch die Alkalität vermehrt wird. Es verdient bemerkt zu werden, dass die aus salpeters. Baryt gewonnenen Farben weit unbeständiger sind, weil die darin stets enthaltene salpetrige Säure mit der Zeit reducirend wirkt. Am empfehlenswerthesten erscheinen die Farben für Fresco-Malerei, weil sie auf Stein und namentlich auf Kalk am feurigsten hervortreten, und ihre Herstellungskosten immerhin nicht allzu billig sind. (Arch. Pharm. [3] **3.** 300.)

4. Organische Chemie.

F. Beilstein u. **A. Kupffer,** Ueber *Cymole.* Die Vff. weisen die Identität des Kümmelöl- und des Camphercymols nach. Kümmelöl wurde durch schmelzendes Kali zersetzt, das rohe Cymol mit conc. Schwefelsäure, welcher ein Viertel des Volums Wasser zugesetzt war, geschüttelt. Dadurch wird das im Cymol enthaltene Terpen polymerisirt und bleibt beim Destilliren im Rückstande. Man wiederholt die Behandlung mit Schwefelsäure, zuletzt unter Anwendung von conc. Säure und Abkühlen, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Das Cymol siedet bei 175°, spec. Gew. = 0,8708 bei 0°, 0,8572 bei 20,2°. Das Terpen im Kümmelöle ist der Grund, warum frühere Beobachter übereinstimmend angaben, dass es schwieriger krystallisirte Derivate liefere als das Camphercymol. Letzteres wurde nach Pott bereitet und zur Reinigung erst mit Natronlauge, dann aber wiederholt mit kleinen Mengen Vitriolöl unter Abkühlung geschüttelt. Dadurch entzieht man den im Cymol gelösten Campher und kürzt das von Kekulé und Dittmar befolgte Fractioniren sehr erheblich ab. Siedep. 175°. Spec. Gew. = 0,8732 (0°). Die Identität beider Cymole ergab sich ferner aus der Vergleichung ihrer Sulphosäuren, von denen die Vff. die Barium-, Blei- u. Calciumsalze darstellten. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1181.)

Dieselben, Ueber *Wermuthöl.* Beim Rectificiren des käuflichen Wermuthöles erhielten die Vff.: 1. ein *Terpen* unter 160° siedend, 2. *Absinthol*, $C_{10}H_{16}O$, Siedep. = 195°, und 3. ein tiefblaues Oel, zwischen 270 und 300° siedend, völlig übereinstimmend mit dem blauen Kamillenöle, wie es von Kachler untersucht worden ist. Dieser mit dem blauen Destillationsproducte des Galbanum-Harzes übereinstimmende Körper ist ein Gemenge von einem Terpen und einem Polymeren des Camphers (Kachler). Das *Absinthol* konnten die Vff. nicht von einer mit der Formel $C_{10}H_{16}O$ genau übereinstimmenden Reinheit erhalten: durch blosse Destillation war offenbar eine anhaftende Beimengung nicht zu entfernen. Die Zersetzungen des Absinthols lassen aber keinen Zweifel an der Richtigkeit der Formel, welche überdies von Cahours, Gladstone und Schwanert bestätigt worden ist. Das Absinthol weicht in seinem Verhalten vom isomeren Campher sehr ab. Mit Salpetersäure liefert es keine Camphersäure; mit Kali geschmolzen, entsteht viel Harz, aber keine Säure; mit Natrium und Kohlensäure konnte keine Camphercarbonsäure (Baubigny) erhalten werden. Dagegen liefert es mit Schwefelphosphor leicht eine ansehnliche Menge Cymol, welches völlig identisch ist mit dem oben beschriebenen. Siedep. des Wermuthöl-Cymols = 175°, spec. Gew. = 0,8707 (bei 0°). Hieraus, sowie auch durch ein vergleichendes Studium des Barium-, Blei- und Calciumsalzes der Sulphosäure dieses Cymols ergiebt sich die Identität desselben mit den in der vorigen Mittheilung besprochenen Kümmelöl- und Camphercymol. Uebrigens lassen es die Versuche wahrscheinlich erscheinen, dass auch Cymole anderer Abkunft mit dem obigen übereinstimmen, so das Cymol aus dem Oele des Wasserschierlings (Trapp), aus dem Oele von Ptychotis ajowan (Hug. Müller) und aus Terpentinöl. (Ber. Chem Ges **6.** 1183.)

R. Symons und **Th. Zincke,** Ueber *Diphenylessigsäure* und *Benzilsäure.* Die Vff. theilen Versuche zur definitiven Entscheidung der Frage nach der Constitution der Benzilsäure mit. Sie haben durch directe Synthese Diphenylessigsäure dargestellt, welche in allen Eigenschaften mit der nach Jena's Methode aus Benzilsäure bereiteten Säure übereinstimmte; sie haben weiter die synthetische Säure in eine Oxysäure verwandelt und letztere völlig identisch mit der Benzilsäure gefunden. Die Synthese der Diphenylessigsäure gelang nur auf einem Wege, nämlich durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure, $C_6H_5CHBrCO_2H$ mit Benzol und Zink, alle übrigen theoretisch angedeuteten Methoden (Einwirkung von

Natrium oder Natriumamalagam auf Brombenzol und Phenylbromessigsäureäther, Erbitzen von Dichloressigsäureäther mit Quecksilberdiphenyl, von Phenylbromessigsäureäther mit demselben Körper) gaben negative oder unbefriedigende Resultate. Die zum Ziele führende Reaction ist ziemlich heftig und aus dem Producte derselben, einem zähen farblosen Syrup, der wahrscheinlich geschmolzenes diphenylessigs. Zink darstellt, lässt sich nur schwierig die Säure in reinem Zustande erhalten. Die Reinigung gelingt durch häufiges Umkrystallisiren des trockenen Barytsalzes aus Alkohol, wobei ein schön krystallisirendes, Krystallalkohol enthaltendes Barytsalz gewonnen wird; besser noch durch Darstellung und Umkrystallisiren des Aethyläthers. Beim Umkrystallisiren des aus der rohen Säure dargestellten Barytsalzes aus Wasser und auch aus Alkohol erhielten die Vff. stets grosse Mengen einer syrupförmigen Mutterlauge, welche zu einer glasigen amorphen Masse eintrocknete und auf Zusatz von Salzsäure die darin enthaltene Säure in zähen harzigen Massen abschied. Trotzdem bestand die glasige Masse der Hauptsache nach aus reinem diphenylessigs. Baryt; denn als sie in Alkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet worden war, schied Wasser den Aethyläther als nahezu farbloses, rasch erstarrendes Oel ab, welches nach dem Umkrystallisiren und Verseifen direct reine Diphenylessigsäure in entsprechender Menge gab. Dieser Versuch ist insofern nicht ohne Interesse, als häufig bei Untersuchungen harzige Barytsalze erhalten werden, welche aller Umkrystallisirungsversuche spotten und deshalb oft nicht weiter beachtet werden. Die auf angegebene Weise erhaltene reine Diphenylessigsäure, $(\Theta_6H_5)_2\Theta H\Theta\Theta_2H$, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich und krystallisirt daraus in feinen, glänzenden Nadeln; Alkohol, Aether und Chloroform lösen sie sehr leicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 145—146°. Mit chroms. Kali und Schwefelsäure erhitzt, geht sie in Benzophenon über. Dargestellt wurden das Barium-, Calcium-, Zink-, Silbersalz, sowie der Aethyläther. Letzterer krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen, rectangulären Säulen mit geraden Endflächen. Er ist in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Neben der Diphenylessigsäure bildet sich bei der besprochenen Reaction eine kleine Menge einer zweiten Säure, welche sich indessen nur sehr schwer in reinem Zustande darstellen liess. Die Vff. halten diese Säure für eine zweibasische, entsprechend der Formel:

$$\begin{array}{l}\Theta\Theta_2H-\Theta H-\Theta_6H_5\\ \qquad\quad |\\ \qquad\ \Theta_6H_4\\ \qquad\quad |\\ \Theta\Theta_2H-\Theta H-\Theta_6H_5\end{array}$$

womit eine Analyse des Silbersalzes leidlich stimmt. Ihre Bildung ist leicht erklärlich; während bei der Diphenylessigsäure ein Mal die Gruppe $\Theta\Theta_2H-\Theta H-\Theta_6H_5$ in das Benzol tritt, geschieht dies bei der zweiten Säure zwei Mal. Eine Trennung beider Säuren erreicht man durch die Barytsalze: nur der diphenylessigs. Baryt ist in Alkohol löslich, das Barytsalz der zweiten Säure bleibt als weisses Pulver zurück und wird durch Lösen in Wasser, Kochen mit Thierkohle etc. gereinigt. Aus dem Barytsalze schied sich die Säure auf Zusatz von Salzsäure in harzigen, gelben Tropfen ab, welche allmälig erstarrten und dann bei etwa 110° schmolzen, aber nicht die Eigenschaften einer ganz reinen Substanz zeigten und auch durch kein Mittel in eine krystallisirte Form zu bringen waren.

Die oben beschriebene Bildung der Diphenylessigsäure zeigt auf das entschiedenste, dass der Benzilsäure die Städeler'sche Formel $(\Theta_6H_5)_2\Theta(\Theta H)\Theta\Theta_2H$ zukommt, da die innigen Beziehungen zwischen beiden Säuren wohl kaum einem Zweifel unterworfen sein können. Um jedoch ganz sicher zu gehen, haben die Vff. versucht, die Benzilsäure selbst aus der synthetischen Diphenylessigsäure herzustellen und zwar mit günstigem Erfolg. Die Darstellung gelingt ziemlich leicht durch Behandeln der auf 140—150° erhitzten Säure mit dampfförmigem Brom und nachheriges Kochen des harzigen Productes mit Wasser oder Barythydrat; einige Schwierigkeit bietet nur die Trennung der entstandenen *Diphenylglykolsäure* von unzersetzter Diphenylessigsäure; lange fortgesetztes Umkrystallisiren der freien Säure und des Barytsalzes führen aber auch hier zum Ziel. Die auf die angegebene Weise erhaltene Diphenylglykolsäure zeigte sich in allen Eigenschaften und in ihrem Verhalten zu Reagentien vollkommen übereinstimmend mit der aus Benzil dargestellten Säure, und damit ist der beste Beweis für die Constitution jener Säure geliefert. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1188.)

F. Beilstein und **A. Kupffer**, Ueber *Cuminsäure*. Man verarbeitet das Römisch-Kümmelöl zweckmässig in der Weise, dass man es durch einen Scheidetrichter tropfenweise zu geschmolzenem Aetzkali fliessen lässt, das sich in einem eisernen Topfe befindet, wie solche zur Ammoniakbereitung benutzt werden. In den Deckel dieses Topfes fügt man eine Würtz'sche Siederöhre und verbindet das seitliche Rohr mit einem Kühler. In den langen Schenkel der Würtz'schen Röhre kommt der Scheidetrichter. Ist die Wasserstoffentwicklung beendet, so giesst man Wasser in den Topf und destillirt das Cymol ab. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure gefällt und das Filtrat weggegossen; denn die Cuminsäure ist in kaltem Wasser äusserst wenig löslich. Durch Binden an Kalk und Fällen des Kalksalzes mit Salzsäure erhält man die Säure leicht rein. Schmelzp. = 114° (115° Gerhardt). Dargestellt wurden das Barium-, Calcium- und Magnesiumsalz. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1184.)

F. Baumstark, Untersuchungen über die *Cholsäure*. Die Cholsäure ist eine einbasische, aber zweiatomige Säure. Dies ergab die Untersuchung der Aether derselben, nachdem schon zur Genüge constatirt war, dass nur die Möglichkeit vorhanden, ein H durch Metall

im Atomcomplex $\Theta_{24}H_{40}\Theta_5$ zu ersetzen. Zu dem Folgenden ist zu bemerken, dass sich Vf. im Widerspruch mit einigen Angaben HOPPE-SEYLER's (C.-Bl. 1864, 129) befindet. *Cholsäureäthyläther*, $\Theta_{24}H_{39}(\Theta_2H_5)\Theta_5$. Dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Auflösung von Cholsäure in Aethylalkohol, Fällen mit Wasser, Behandeln des Gefällten mit Sodalösung in der Wärme und Aufnahme des nicht von Soda Gelösten in Aether. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine zunächst weiche, schmierige Masse, die über Schwefelsäure bei sehr häufigem Umrühren zu einem colophoniumartigen Harze austrocknete. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen sehr leicht löslich. Alkalien in der Kälte und kohlensaure Alkalien in der Wärme nahmen nichts durch Säuren wieder Fällbares auf. Mit Natronlauge auf 120° im Rohre erhitzt, lieferte die Verbindung cholsaures Salz und Aethylalkohol. HOPPE-SEYLER beschreibt den Aethyl- und Methyläther der Cholsäure als wohlkrystallisirende Verbindungen. Vf. konnte niemals Krystallisationsfähigkeit beobachten, weder bei dem Aethyl-, noch bei dem Methyläther, auch wenn er genau nach HOPPE's Angaben arbeitete. Dieser Punkt bedarf noch der Aufklärung. Zweitens führt HOPPE-SEYLER an, dass der von ihm untersuchte Aethyläther beim Erhitzen mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak bis 120° kein Amid, sondern nur das Ammoniumsalz liefere. Die von dem Vf. untersuchte Verbindung liefert mit weingeistigem Ammoniak auf 120° erhitzt so glatt das Amid, dass nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks und des Weingeistes nichts mehr vom Wasser aufgenommen wird. — Das *Cholamid*, $\Theta_{24}H_{39}\Theta_4$—$H_2N$ ist eine harzige, gelbliche Masse, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Säuren, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung ist vollständig identisch mit derjenigen, welche man erhält, wenn man cholsaures Ammonium im Oelbade so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr austritt. In höherer Temperatur geht die Zersetzung weiter, indem das Amid nicht unzersetzt destillirbar ist. Beim Erhitzen der Cholsäure oder des Cholsäureäthyläthers mit Chloräthyl gelang es nicht, ein zweites Mal Aethyl einzuführen. Ebenso gelang es auch nur das Acetyl-Radical einmal einzuführen. Wurde dagegen der Aethyläther am Rückflusskühler einige Stunden im Wasserbade mit Chlorbenzoyl erhitzt, so wurde erhalten der *Cholsäurebenzoyläthyläther*, $\Theta_{24}H_{38}(\Theta_2H_5)(\Theta_7H_5\Theta)\Theta_5$. Reinigung ganz dieselbe wie beim Aethyläther; nur wurde der Aether noch längere Zeit auf 130° erhitzt, um sicher alle noch zurückgehaltene Benzoësäure zu entfernen. Harzige Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Verbindung lieferte beim Erhitzen mit Alkalien neben cholsaurem Salze benzoësaures Salz und Aethylalkohol.

Wenn hiermit gezeigt ist, dass die Cholsäure zu den im Organismus so häufig vorkommenden Verbindungen gehört, die sich dadurch auszeichnen, dass sie, je nachdem es nothwendig, Verwendung finden können, bald nach der sauren, bald nach der alkoholisch-basischen Seite, wie z. B. die Milchsäure, so geht die Analogie mit letzterer noch weiter; denn die *Dilactylsäure* entspricht der *Choloidinsäure*. Wenn die Existenz der letzteren auch in Frage gestellt worden ist, so glaubt Vf. doch dem widersprechen zu müssen, weil er wiederholt bei Untersuchung der Producte der gemässigten Oxydation der Cholsäure eine Verbindung in Händen gehabt hat, deren analytische Belege und sonstige von der Cholsäure und ihren Salzen abweichende Eigenschaften ihn bis jetzt berechtigen, sie als Choloidinsäure anzusprechen. Doch hält er mit einem ganz bestimmten Urtheile noch zurück, da nach dieser Richtung die Schwierigkeiten der Arbeit durch das auf ihrer Zweiatomigkeit beruhende Condensationsvermögen der Cholsäure zu bedeutend wachsen Eine wiederholt hierbei beobachtete Säure kann z. B. nach den Metallbestimmungen ihrer Salze nicht weniger als 96 Atome C enthalten, also eine viermalige Aneinanderlagerung der Cholsäure darstellen. — Dem *Lactid* entspricht das *Product der trocknen Destillation der Cholsäure*, welches Vf. schon vor der Untersuchung der Aether als eine anhydridartige Verbinduug erkannte, entgegenstehend den früheren Beobachtungen. Dieses und die Destillationsproducte der cholsauren Salze führten immer auf eine Verbindung, welche alle Reactionen, ohne Ausnahme, des Phenylalkohols zeigte, ohne dass es dem Vf. trotz sehr vieler Versuche bis jetzt gelungen wäre, die gleichmässige Bildungsweise derselben zu erzielen und analytisches Material zu sammeln. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1185.)

E. Salkowski, *Synthese der Taurocarbaminsäure*. Nach einer früheren Mittheilung des Vfs. (C.-Bl. 1873. 566) bildet sich diese Säure im Organismus des Menschen nach dem Genusse von Taurin. Die Synthese derselben ist jetzt ausserhalb des Organismus in folgender Weise gelungen. Löst man gleiche Moleküle Taurin und Kaliumcyanat in Wasser und dampft die gemischte Lösung zur Syrupsdicke ab, so erstarrt beim Erkalten der ganze Schaleninhalt zu einer festen Krystallmasse, die zum bei Weitem überwiegenden Theile aus taurocarbamins. Kali besteht. Schüttelt man die conc. wässrige Lösung dieses Salzes mit absolutem Alkohol, so trübt sich die Flüssigkeit gleichmässig und wandelt sich in wenigen Minuten in einen Brei von Krystallnadeln um. Zur Darstellung der Säure aus dem Kaliumsalze wird dasselbe in Wasser gelöst, mit der entsprechenden Menge $S\Theta_4H_2$ und Alkohol versetzt. Beim Verdunsten des alkoholischen Auszuges auf dem Wasserbade krystallisirt die Säure sofort aus. Sie ist durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol von anhän-

gendem schwefels. Kali und etwaigen Spuren von Taurin zu befreien. Die Reaction ist eine ganz glatte, die Ausbeute kommt der theoretischen Menge sehr nahe. Die synthetische Säure zeigt dieselbe empirische Zusammensetzung wie die natürlich vorkommende, genau dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, sie stimmt in ihrem äusseren Habitus vollkommen mit ihr überein, sie spaltet sich beim Erhitzen mit Barytwasser wie diese in Taurin, CO_2 und NH_3, ist also wahrscheinlich mit ihr identisch. Eine genauere Untersuchung der Salze wird voraussichtlich hierüber entscheiden. Die Darstellung ist analog der Bildung der Hydantoinsäure aus schwefels. Glykokoll und Kaliumcyanat, von der Wislicenus kürzlich berichtet hat. Sie ist ein neuer Beweis, wenn es dessen noch bedürfte, für die Richtigkeit der Ansicht Kolbe's, dass das *Taurin* kein Amid ist, wie Strecker meinte, sondern eine Amidosäure. Das Sarkosin wird voraussichtlich dieselbe Reaction zeigen, und es wird sich so wenigstens der eine der von Schultzen erhaltene Körper (C.-Bl. 1872. 629) mit Leichtigkeit darstellen lassen. Zu versuchen ist noch, ob das Sulphocyankalium, was allerdings nicht sehr wahrscheinlich, dieselbe Reaction zeigt. — Fütterungsversuche mit Taurocarbaminsäure wird Vf. demnächst anstellen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1191.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

G. C. Wittstein, Ueber den *Weingeistgehalt des Marsalaweins*. Der um Marsala im westlichen Sicilien gebaute Wein gehört bekanntlich zu den feurigsten Gewächsen, aber die Angaben über seinen Gehalt an Weingeist erschienen so zweifelhaft, dass Vf. eine Prüfung des Weines vornahm. Dazu dienten Proben der rothen und der weissen Sorte, welche beide direct von den Producenten bezogen worden waren. Der rothe Marsala enthielt 17,910, der weisse 17,600 Gewichtsprocente absoluten Alkohols. Der rothe Marsala war auch reicher an Extract als der weisse; ersterer lieferte nämlich 4,310 p. c., letzterer 3,520 p. c. Extract (bei 110° C. getrocknet). (Arch. Pharm. [3] **3**. 300).

H. Selldén, Experimentelle Prüfung der Scheffer'schen *Methode zur Darstellung von Pepsin*. Da die älteren Methoden zur Pepsingewinnung sämmtlich nicht befriedigend sind, hat Vf. die neuerdings von Scheffer (C.-Bl. 1873, 45) auf die Fällbarkeit des Pepsins in saurer Lösung basirte einer experimentellen Prüfung unterworfen. Er befolgte dabei theils die Vorschriften des Autors genau, theils brachte er Modificationen an, arbeitete aber, was bei Scheffer vermisst wird, mit Lösungen von bestimmtem Säuregrade und mit genau gewogenen oder gemessenen Mengen. Die Schleimhaut von zwei Schweinsmagen wurde nach vorausgegangener genauer Reinigung abpräparirt und in ganz feine Stückchen geschnitten. Die ganze Masse, welche 200 Grm. wog, wurde in der Kälte 96 Stunden mit 1 Liter Wasser, welches 0,5 p. c. Salzsäure enthielt, macerirt und dann durch ein Leintuch colirt. Das trübe Filtrat wurde 24 Stunden stehen gelassen und die abgeseiheten, von der Mutterlauge möglichst durch Auspressen befreiten Massen zu weiterer Untersuchung aufgespart. Das Filtrat wurde sodann mit seinem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt, woraus ein gelblicher schleimiger Niederschlag entstand, der am folgenden Tage abfiltrirt und in 250 C.-C. 0,5 p. c. Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst wurde. Die filtrirte neue Lösung wurde mit dem gleichen Volum (250 C.-C.) gesättigter Kochsalzlösung gefällt und das nun erhaltene Präcipitat lieferte mit Salzsäure wirksamen künstlichen Magensaft. Es stellte sich somit heraus, dass man durch Scheffer's Verfahren brauchbares Pepsin erhält. Aber da verschiedene Umstände nachzuweisen schienen, dass nicht alles Pepsin durch kalte Maceration ausgezogen wird, so wurden die oben erwähnten, von der Mutterlauge befreiten Schleimhautreste in 750 C.-C. Wasser, das mit 0,5 p. c. Salzsäure angesäuert war, aufgenommen und damit 1 Stunde bei 37° digerirt, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit 750 C.-C. gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach Erfahrungen, welche bei früheren Versuchen gemacht waren, wurde zur Beförderung des Niederschlages 1 C.-C. Salzsäure (25 p. c.) und etwas Kochsalz in Substanz zugesetzt. Es entstand dadurch ein weisser, voluminöser Niederschlag, welcher am folgenden Tage sich sehr reich an sehr kräftigem Pepsin erwies. Hieraus geht hervor, dass die Maceration in der Kälte nicht alles Pepsin auszieht, wenigstens nicht in vier Mal 24 Stunden, und dass, wenn man ein möglichst pepsinreiches Präparat erhalten will, Digestion bei der Wärme des Körpers nothwendig ist. Ja es ist, wie weitere Versuche gelehrt haben, möglich, durch Anwendung der Digestion fast doppelt so viel Pepsin zu erhalten, als durch Maceration in der Kälte. In wie weit das Kochsalz alles Pepsin fällen kann, ist unentschieden; angestellte Verdauungsversuche schienen zu beweisen, dass dies nicht der Fall ist, indem die Mutterlauge von dem ausgesalzenen Pepsin nach Abscheidung des meisten Kochsalzes durch Dialyse noch geringe peptische Kraft besass. Es blieb dann weiter zu untersuchen, ob die durch Kochsalz erhaltene Fällung wirklich reines Pepsin ist. A priori liegt es nahe, das Gegentheil zu vermuthen, da die Eigenschaft des Syntonins, in saurer Lösung von Kochsalz gefällt zu werden, eine Verunreinigung des Pepsins mit diesem Eiweisskörper wahrscheinlich macht. Um dieses klarzustellen, wurde ein neuer Versuch mit zwei Schweinsmagenschleimhäuten gemacht, welche in Stückchen zerschnitten, macerirt und mit Kochsalz wie im vorigen Versuche zwei Mal behandelt wurden. Das er-

haltene Pepsin wurde in 100 C.-C. destillirtem Wasser gelöst und mit dem Filtrate die folgenden Reactionen angestellt:

Kochen — Niederschlag; Alkohol — Opalisirung, nach mehreren Stunden Niederschlag; Kupfervitriol — keine Fällung; Salzsäure — gelatinöse Trübung; Gerbsäure — augenblickliche käsige Fällung; Silbersalpeter — augenblicklich weisser, in Ammoniak löslicher Niederschlag (vermuthlich AgCl von dem im Pepsinniederschlage befindlichen Kochsalze); Kochsalz — gelatinöse Opalisirung, nach einigen Stunden Fällung; Millons Reagens — augenblicklich weisser käsiger, beim Kochen roth werdender Niederschlag; einige Tropfen alkalische Kupferlösung — blauviolette Färbung; Kochen mit Salpetersäure (Xanthoproteïnsäureaction) — gelber Niederschlag, intensivere Färbung bei Zusatz von Ammoniak. Die Probeflüssigkeit war fast wasserhell und von deutlich saurer Reaction. Um sie auf Syntonin zu prüfen, wurde sie vorsichtig mit einigen Tropfen Natronlauge neutralisirt, wobei ein reichlicher flockiger Niederschlag entstand, der sich leicht im Ueberschusse des Alkali löste. Es ist somit in der That das nach Scheffer's Methode hergestellte Pepsin mit Syntonin und vielleicht auch mit anderen Eiweisskörpern verunreinigt, was bekanntlich nicht mit Brücke's Pepsin der Fall ist, welches keine Eiweissreactionen gibt. Für praktisch medicinische Zwecke ist dies wohl irrelevant, doch dürfte ein Präparat, welches ausser den Albuminaten noch unorganische Verunreinigungen enthält, zu wissenschaftlichen Untersuchungen sich kaum qualificiren. Die Aufbewahrung des Pepsins in Verreibung mit Milchzucker ist zweckmässig, da nach den von dem Vf. angestellten Untersuchungen das Präparat mindestens zwei Monate sich unverändert zeigt. Nach Scheffer hielt es sich ein Jahr. Noch zweckmässiger scheint es jedoch, das Pepsinpräcipitat in Glycerin zu lösen, wodurch ein permanent haltbares und ausserdem leicht zu dispensirendes Präparat erzielt wird. Des Vfs. Digestionsversuche mit einem aus Kälbermagen auf die von Scheffer angegebene Weise (mit Vfs. Modification) dargestellten Pepsin und ebenso mit Pepsin aus Schweinemagen lassen nicht daran zweifeln, dass das Glycerin alle anderen Excipientien übertrifft. Wahrscheinlich könnte man auch nach der Methode von Wittich's die ganze Schleimhaut mit Glycerin extrahiren, ohne vorher mit angesäuertem Wasser zu maceriren und mit Kochsalz zu fällen, und so ein reineres Präparat herstellen. Aber einestheils sind in solchem Falle grosse Mengen Glycerin erforderlich, andrerseits wird das Filtriren in hohem Grade durch den begleitenden Schleim erschwert, und endlich lehrt die Erfahrung, dass eine geringe Menge Kochsalz das digestive Vermögen des Pepsins nicht mindert, sondern geradezu unterstützt. Vfs. Versuche beweisen, dass Scheffer's Methode recht gut ist und mit Beachtung der erwähnten Modificationen: Digestion bei Körperwärme und Lösung des Pepsinniederschlages in Glycerin, ein für den klinischen Gebrauch vortreffliches Präparat liefert. (N. Jahrb. Pharm. **40**. 151.)

8. Technische Chemie.

H. Caron, Ueber eine neue Methode der *Härtung des Stahls und Wiederherstellung des verbrannten Eisens.* Den Stahl pflegt man in der Regel erst zu härten und darauf wieder, je nach der beanspruchten Härte und Elasticität, mehr oder weniger anzulassen. Die trockne Härtung, d. h. die Härtung des rothglühenden Metalls in kaltem Wasser, hat den Nachtheil, nicht selten Sprünge und Risse zu erzeugen, welche die Widerstandsfähigkeit des Materials sehr beeinträchtigen. Durch das darauf folgende Anlassen kann man diese Fehler nicht wieder zum Verschwinden bringen. Man härtet deshalb zur Vermeidung dieses Uebelstandes den Stahl weniger stark und lässt ihn ebenfalls weniger stark wieder an. Vf. geht noch weiter, indem er die Härtung mit einer einzigen Operation besorgt und nur bis zu dem gewünschten Punkte steigert. Es ist ihm das einfach dadurch gelungen, dass er den rothglühenden Stahl nicht in kaltes, sondern in warmes Wasser eintaucht; eine Temperatur von ungefähr 55° genügte, um Stahlfedern (welche für Zündnadelgewehre bestimmt waren) eine Elasticität und Widerstandsfähigkeit zu ertheilen, wie solche nur immer gewünscht werden konnten. Die Temperatur des Wassers muss natürlich mit den Dimensionen des Stahlstückes und dem Zwecke, welchem dasselbe dienen soll, variiren. Durch einige vorläufige Versuche gewinnt man hierüber leicht Aufschluss. Diese Art der Härtung in warmem oder siedendem Wasser modificirt den weichen Stahl, der 2 bis 4 pro mille Kohlenstoff enthält, in eigenthümlicher Weise; sie vermehrt seine Zähigkeit und seine Elasticität, ohne seine Härte wesentlich zu ändern; das Korn ändert sich und nicht selten wird der Bruch, der vorher körnig oder krystallinisch war, sehnig. — Das Verfahren lässt sich auch zur Wiederherstellung des verbrannten Eisens anwenden. Ein Stück Rundeisen von 3 Cm. Durchmesser, welches in der Kälte ohne Bruch und Riss leicht gebogen werden konnte, wurde verbrannt, d. h. so stark erhitzt, dass es nachher, in einen Schraubstock gespannt, gebrochen werden konnte, ohne sich zuvor zu biegen. Der Bruch war voller glänzender mehrere Quadratmillimeter grosser Facetten. Man brachte hierauf eine gesättigte Kochsalzlösung zum Sieden und tauchte in diese das abermals zur Rothgluth erhitzte Eisen so lange, bis es sich auf die Temperatur des Bades (ungefähr 110°) abgekühlt hatte. Hierbei

zeigte sich folgende eigenthübmliche Erscheinung. Alsbald nach dem Eintauchen bedeckte sich das glühende Eisen mit einer Salzschicht, welche es von der Flüssigkeit isolirte und jedenfalls zur Verlangsamung der Abkühlung beitrug. Das in dieser Weise behandelte Metall konnte nachher wiederum ebenso leicht und sicher gebogen werden wie vor dem Verbrennen. Da durch eine solche Behandlung die Eigenschaften eines tadellosen Schmiedeeisens nicht geändert werden, so erscheint es angemessen, das Schmiedeeisen überhaupt dieser Behandlung zu unterwerfen. Das Gleiche gilt vom Stahl. (C. r. **77**, 836.)

E. Röhrig und **R. Haass**, Die *Eisenerze der Bidasoa* und deren *Behandlung durch Röstung und Auslaugung*. (B.- und Hüttenm. Z. **32**. 357.)

Wiborgh, Fabrication der *Dinasziegel*. (B.- und Hüttenm. Z. **32**. 370.)

Kohlenproduction verschiedener Länder der Erde in den Jahren 1867—1872. (D. Ind. Z. 1873. 430.)

D. Colladon, *Reinigung des Leuchtgases* auf mechanischem Wege und *Mischung desselben mit Dämpfen flüchtiger Flüssigkeiten*. Vf. erhebt zunächst in Bezug auf die von Pelouze und Audouin angegebene Methode zur Condensation flüssiger Substanzen (C.-Bl. 1873. 589) Prioritätsansprüche, indem er bereits im J. 1858 in den Comptes rendus sowohl wie auch anderwärts das Princip dieser Methode veröffentlicht habe. Sodann spricht er sich über die Vortrefflichkeit der Reinigungsmethode aus und hebt schliesslich hervor, dass man denselben Apparat auch in allen den Fällen benutzen könne, wo man ein Gas mit den Dämpfen irgend einer Flüssigkeit sättigen wolle, z. B. Wasserstoff mit Petroleumdämpfen. Offenbar wird das Waschen eines Gases oder das Sättigen desselben am vollständigsten gelingen, wenn man dasselbe in einer äusserst dünnen Schicht gegen eine feste Wand ausströmen lässt, welche fortwährend feucht gehalten wird. Der Gasstrom bricht sich an dieser Wand und ist verhindert in gerader Linie weiter zu gehen. Die Gastheilchen werden dadurch immer in einer drehenden Bewegung erhalten und gegen die feuchte Wand geworfen, so dass sie die auf derselben vertheilte Substanz absorbiren oder auch von ihrer eignen Substanz darauf etwas absetzen. Vf. hat schon in den Jahren 1856—58 Gaswaschapparate dieser Art in kleinerem Maassstabe zu Genf und Bern, und im J. 1863 einen grösseren in Neapel aufgestellt. Der Erfolg ist, wie aus den Berichten der Genfer Fabrik hervorgeht, ausserordentlich. (C. r. **77**. 819.)

Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen und aus Kleie, sowie aus Lignose,

von

William Thorn.

I.

Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen.

Nach den Angaben, welche über diesen Gegenstand existiren, wird bei der fabrikmässigen Darstellung der Oxalsäure ein bestimmtes Gemenge von Kali- und Natronlauge mit Sägespänen erhitzt.

Es ist längst constatirt, dass bei diesem Processe Natronhydrat das Kalihydrat nicht vollständig ersetzen kann, was auch Possoz (Wagner's Jahresber. der chem. Technologie für 1858. 119) besonders hervorgehoben hat. Es bilden sich bei der Einwirkung von Natronhydrat allein auf Holz geringere Mengen Oxalsäure, manchmal nur Spuren. Doch hat Possoz durch Vermehrung des Natronhydrates bei der Einwirkung, z. B. bei Anwendung von 4 Thln. NaOH auf 1 Thl. Holz und Erhitzen auf nur 150—180°, grössere Mengen von Oxalsäure erhalten; aber welche Ausbeute bei Anwendung von Holz erhalten wurde, ist nicht angegeben. Bei Anwendung von Kleie statt Holz erhielt er 90 p. c. Oxalsäure auf getrocknete Kleie berechnet, glaubt jedoch im Grossen nur auf 50 p. c. rechnen zu können. Ob die Anwendung von Kleie in den Fabriken sich Eingang verschafft hat, ist dem Vf. nicht bekannt, er glaubt aber kaum, dass dies der Fall ist, wegen der geringen Ausbeute gegenüber der verwendeten Menge Natron und der kostspieligen Wiedergewinnung des letzteren, neben dem relativ hohen Preise der Kleie. Dagegen ist bekannt, dass Säge-

späne von mehreren Fabriken zur Gewinnung von Oxalsäure verwendet werden, aber nur wenig ist über die Verhältnisse in die Oeffentlichkeit gedrungen, unter welchen man am zweckmässigsten die Alkalien auf die Sägespäne einwirken lässt. Es scheint daher angezeigt, Resultate von darauf bezüglichen Versuchen zu veröffentlichen. Bei Herstellung der Schmelzen wurde zunächst ein rundes eisernes Gefäss von 5 Ctmtr. Höhe, 10 Ctmtr. unterem und 13 Ctmtr. oberem Durchmesser angewendet; das Gesammtquantum der Sägespäne wurde in die siedende, 30—42° B. starke Lauge eingetragen und weiter über freiem Feuer unter fleissigem Umrühren erhitzt. Bei Anwendung einer concentrirteren, 42° B. starken Lauge wird dieselbe von dem Holze aufgesaugt und das sonst lästige Umherschleudern der Masse verhindert.

Im Laufe seiner Versuche wurde der Vf. darauf aufmerksam, dass sich Differenzen in der Ausbeute ergeben, je nachdem man beim Erhitzen in dickerer oder dünnerer Schicht operirt; es wurde deshalb eine zweite Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher die Erhitzung auf flacher Eisenblechschale vorgenommen wurde, so dass das Material nur in einer Dicke von 1—1½ Ctmtr. aufgetragen war. Die zu den Versuchen verwendeten Sägespäne waren solche von Tannenholz mit 15 p. c. hygroskopischem Wasser. Zur Bestimmung der gebildeten Oxalsäure wurde je 1 Grm. der Schmelze mit warmem Wasser behandelt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert, durch Kochen die Kohlensäure verjagt und die Oxalsäure mit Chlorcalcium gefällt; der erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen als Calciumsulphat zur Wägung gebracht und aus dem Ergebnisse auf krystallisirte Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, pro 100 Holz berechnet.

1. *Oxalsäurebildung durch Schmelzen von Sägespänen mit Natronhydrat allein.* Es wurde 1 Gewichtsthl. Holz in so viel Natronlauge eingetragen, dass auf 1 Gwthl. Holz 2 Gwthle. Natronhydrat, andererseits 4 Gwthle. Natronhydrat kamen. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Beim Schmelzen im eisernen Gefässe gaben 50 Grm. Holz mit 100 Grm. NaOH bei:

200° C. 36,0 p. c. Oxalsäure auf Holz berechnet
240° „ 33,2 „ „ „ „ „

Beim Erhitzen in dünner Schichte bei:

200° C. 34,68 p. c. Oxalsäure auf Holz berechnet
220° „ 31,60 „ „ „ „ „

Als 25 Grm. Holz auf 100 Grm. NaOH angewandt wurden, im eisernen Gefässe geschmolzen bei:

240° C. 42,30 p. c. Oxalsäure auf Holz berechnet.

In dünner Schichte erhitzt bei:

240° C. 52,14 p. c. Oxalsäure auf Holz berechnet.

Die Farbe der Schmelze ging von Braun in schön Curcumagelb über; über 180° erhitzt, nahm die Masse eine grüne bis braungrüne Färbung an; bei noch höherer Temperatur treten leicht unangenehm riechende Dämpfe auf, welche eine weitergehende Zersetzung befürchten lassen. Das Erhitzen über 200° musste sehr sorgfältig überwacht werden, weil überaus leicht beim schnellen Steigen der Temperatur dieselbe zu hoch wird und die Anfangs gebildete Oxalsäure sich wieder zersetzt; es ist dies besonders der Fall bei den Versuchen mit der geringeren Menge Natronhydrat.

2. *Oxalsäurebildung durch Schmelzen von Sägespänen mit einem Gemenge von Kalihydrat und Natronhydrat in dickeren Schichten.* — Wenn bei Herstellung der Schmelzen ein Gemenge von Kalihydrat und Natronhydrat in einem bestimmten Verhältnisse genommen wird, so soll nach früheren Angaben die Ausbeute an Oxalsäure ebenso gross oder selbst grösser sein als mit Kalihydrat allein.

Das Verhältniss, welches die günstigsten Resultate liefern soll, wird aber sehr verschieden angegeben. Nach einem Berichte von Fleck (Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie für 1862. 515) wurde in der Fabrik von Roberts, Dale und Co. in Warrington (Lancashire) ein Gemenge von 1½ Thl. KOH und 1 Thl. NaOH angewendet; nach einer anderen Angabe (Wagner's Jahresber. für 1864. 492) wird 1 Aeq. Kalihydrat auf 2 Aeq. NaOH, entsprechend nahezu 1 Thl. KOH auf

$1^1/_2$ Thl. NaOH genommen; in der Fabrik von KUHNHEIM in Berlin soll ein atomistisches Gemenge von KOH und NaOH als das günstigste gebräuchlich sein, welches Verhältniss wieder nahezu mit der ersten der obigen Angaben übereinstimmt.

Von einem Gemenge aus 10 Thln. KOH, 90 Thln. NaOH und 50 Holz ausgehend, beobachtete der Vf., dass bei diesem Verhältnisse der Alkalien zu einander die Masse einer eigenthümlichen Zersetzung unterworfen ist. Die Farbe der Masse geht beim langsamen Erhitzen sowohl als auch beim raschen Steigern der Temperatur von Braungelb in Grünlichgelb über und hatte, als das Thermometer 180° zeigte, Dickteig-Consistenz angenommen, es zeigte sich nun ein starker Nebel über der Schmelze; die Temperatur stieg nach Entfernung der Flamme zuerst langsam, dann rascher innerhalb einiger Minuten über 360°; die Masse blähte sich auf und zeigte kraterähnliche Bildungen unter Entwickelung grosser Mengen brennbarer Gase; schliesslich trat Verkohlung ein. Selbst durch Aufblasen eines kräftigen Stromes kalter Luft liess sich die Zersetzung nicht aufhalten.

So oft Vf. diesen Versuch mit demselben Gemenge wiederholte, beobachtete er dieselbe Erscheinung. Bei Anwendung eines Gemenges von 20 Thln. KOH, 80 Thln. NaOH und 50 Thln. Holz, konnte dagegen die Temperatur schon weit eher über 200° gesteigert werden, ohne dass eine so weitgehende Zersetzung eintrat.

In dem Verhältnisse, als man die Kalimenge vergrössert, geht die Farbe der fertigen Schmelze von Gelb mehr und mehr in Braun über und ist für gleiche Consistenz der Masse ihre Temperatur höher; allerdings variiren die Schmelzen auch etwas in ihrem Verhalten, je nachdem man schnell oder langsam erhitzt. Ueber 200° wird die Schmelze wieder dünnflüssiger und bläht sich stark auf, so dass sie leicht aus dem Gefäss übersteigt, ehe sie beim weiteren Erhitzen wieder dickflüssiger wird, daher Vf. Schwierigkeiten hatte, die Masse auf eine höhere Temperatur zu bringen; Vf. erreichte dagegen leicht eine solche, wenn er die auf 200° erhitzte Masse auf 60—80° erkalten liess und während des Erkaltens öfters durchrührte, um Klumpenbildung zu verhüten und mehr eine erdige lockere Masse zu erhalten; erhitzt man hierauf zum zweiten Male, so ist die Masse bei derselben Temperatur viel dickflüssiger und lässt sich leicht auf 240—250° bringen. Bei dieser Temperatur zersetzt sich wohl ein Theil der Humuskörper, was Vf. aus der helleren Farbe des wässerigen Auszuges der Schmelze schliesst, gegenüber der Farbe des Auszuges aus weniger stark erhitzter Schmelze; dagegen steigert sich die Bildung von Oxalsäure bei dieser hohen Temperatur, was die folgenden Versuche zeigen, bei welchen je 50 Grm. Holz mit 100 Grm. Alkalihydrat in wechselnden Verhältnissen von KOH und NaOH zusammengeschmolzen wurden. Die Schmelzdauer war $^3/_4$ — 1 Stunde.

Verhältniss von KOH zu NaOH	Temperatur Grade C.	Zahl der Versuche	Procent Oxalsäure
20 : 80	190	2	19,78
"	200	1	21,50
"	240	2	30,04
30 : 70	190	3	21,38
"	240	4	38,89
40 : 60	190	1	14,00
"	200	3	30,35
"	240—245	4	43,70
50 : 50	200	2	25,76
"	240—245	4	39,04
60 : 40	200	3	30,57
"	240—245	4	42,67
80 : 20	200—220	4	45,59
"	240	3	61,32
90 : 100	240	2	64,24
100 : 0	240—245	3	65,51

Nach diesen Versuchen war in keinem Falle die Ausbeute an Oxalsäure bei Anwendung eines Gemenges von Kalihydrat und Natronhydrat eben so gross als bei Anwendung von Kalihydrat allein. Wesentlich andere Resultate aber wurden erhalten beim Erhitzen in dünner Schichte auf der Eisenschale.

3. *Oxalsäurebildung durch Erhitzen von Sägespänen mit einem Gemenge von Kalihydrat und Natronhydrat in dünnen Schichten.* — Die Sägespäne wurden wieder in die siedende, 42° B. starke Lauge eingetragen und zwar 50 Grm. Holz auf 100 Grm. Alkalihydrat, so dass alle Lauge vom Holz aufgesaugt wurde, dann die Mischung auf der eisernen Platte in ca. 1 Ctm. dicker Schichte erhitzt. Durch häufiges Umrühren wurde ein Schmelzen der Masse möglichst verhindert. Ueber 200° tritt dasselbe immer mehr oder weniger auf, wobei die grobpulverige Masse in eine feuchte, bröcklige übergeht, was mehr der Fall ist, wenn ein Gemenge der Alkalien, als wenn nur Kalihydrat allein zur Anwendung kommt, in welch letzterem Falle auch die Farbe des Endproductes eine dunklere ist. Die Masse bleibt beim Erhitzen in dünnen Schichten viel poröser als in dickerer Schichte, wodurch die Luft besser mit der Masse in Berührung kommen kann. Diese vermehrte Berührung mit Luft wirkt deshalb günstig, weil die Verdunstung des Wassers erleichtert, sowie die Oxydation der Holzfaser wesentlich befördert wird, womit auch die vermehrte Oxalsäurebildung im Zusammenhange steht, worauf die folgenden Resultate hinweisen. Es wurden wieder auf 50 Grm. Holz 100 Grm. Alkalihydrat verwendet; das Erhitzen dauerte 1 bis $1^1/_2$ Stunden.

Verhältniss von KOH zu NaOH	Temperatur Grade C	Zahl der Versuche	Procent Oxalsäure
0 : 100	200—220	2	33,14
10 : 90	230	2	58,36
20 : 80	240—250	4	74,76
30 : 70	240—250	3	76,77
40 : 60	240—250	6	80,57
60 : 40	240—250	6	80,08
80 : 20	245	4	81,24
100 : 0	240—250	6	81,23

Bei dieser Methode des Erhitzens in dünner Schichte unter möglichster Vermeidung des Schmelzens der Masse, war nach diesen Versuchen die Ausbeute an Oxalsäure bedeutend grösser. Zugleich ergeben die Versuche, dass sich ein Gemenge von 40 KOH und 60 NaOH gleich wirksam erweist wie 100 KOH allein, welches Verhältniss nahezu übereinstimmt mit 1 Aeq. KOH auf 2 Aeq. NaOH. Bei geringeren Mengen KOH fällt aber die Ausbeute an Oxalsäure rasch mit Verminderung desselben.

4. *Oxalsäurebildung durch Erhitzen von Sägespänen und Alkalihydrat in dünnen Schichten bei gleichzeitiger Zuführung von erwärmter Luft.* — Das Ergebniss der zuletzt angegebenen Versuche führte den Vf. zu Versuchen, über die in dünner Schichte erhitzte Masse einen schwachen Strom erwärmter Luft zu blasen. Die Masse blieb lange pulverig, erst bei 220° fing sie an weich zu werden. Es traten in der Masse, welche bis zu dieser Temperatur gleichmässig braun gefärbt war, einzelne schwarze Flecken auf, welche sich schnell in der ganzen Schmelze verbreiteten. Bei Anwendung von auf 100° erwärmter Luft wurde bis 215° erhitzt; die Temperatur stieg dann von selbst auf 240° unter gleichzeitigem Dunkelbraunwerden der Masse. Als Vf. ein Gemenge von KOH und NaOH anwandte, trat die Reaction nicht so stark ein und blieb die Masse weit heller als bei Anwendung von KOH allein. Bei Anwendung von Luft, welche auf 120° erhitzt war, stieg die Temperatur rasch von

190° auf 250° und es kürzte sich durch Aufblasen von erwärmter Luft die Zeit des nöthigen Erhitzens bedeutend ab. Die Versuche, zu welchen 50 Grm. Holz auf 100 Grm. KOH genommen wurden, ergaben folgende Resultate:

Temperatur der übergeblasenen Luft	Temperatur auf welche erhitzt wurde	Temperatur, welche die Masse nach dem Erhitzen annahm	Zahl d. Versuche	Proc. Oxalsäure
120°	220°	250°	2	78,27
100	215	240	2	82,08
100	200	240	2	82,60
100	190	240	2	79,52
100*	190	250	2	80,64

Die Ausbeute an Oxalsäure war hierbei nicht grösser als bei den Versuchen ohne Ueberblasen von erwärmter Luft, dagegen genügte eine kürzere Erhitzungszeit zur Bildung der Oxalsäure.

5. *Oxalsäurebildung unter Mitanwendung von Braunstein.* — Possoz nahm im Jahre 1858 für England ein Patent, nach welchem zur Vermeidung der Bildung von ulminsauren, essigs., ameisens. und kohlens. Salzen 100 Thle. Kleie oder sonstige organische Substanz mit 100 Thln. Kalihydrat und 500 Thln. mangansaurem Kali auf 160—204° erhitzt werden sollen, wobei die Schmelztemperatur nicht über 260° steigen darf. Diese Methode könnte wohl nur dann eine Anwendung finden, wenn wirklich eine viel grössere Ausbeute an Oxalsäure erhalten würde, als ohne Anwendung von mangansaurem Kali, im anderen Falle wäre dieselbe jedenfalls zu kostspielig.

Statt mangansaures Kali anzuwenden, versuchte Vf., ob nicht durch Aufstreuen von Braunstein auf das erhitzte Gemenge von Sägespänen und Alkalihydrat die Oxalsäureausbeute sich erhöhe. Es wurden die Sägespäne mit dem Alkali in dünner Schichte erhitzt und bei 150° pro 50 Grm. Holz 10 Grm. Braunstein übergestreut. Bei Anwendung von 50 Grm. Holz, 100 Grm. KOH und 10 Grm. Braunstein erhielt Vf. als Mittel aus 4 Versuchen, die wenig in ihren Ergebnissen von einander abwichen, 78,74 p. c. Oxalsäure. Der Zusatz von Braunstein war bei diesen Versuchen also von keinem Einflusse auf die Ausbeute an Oxalsäure. Eine Bildung von mangansaurem Kali war bei der niedrigen Temperatur nicht zu beobachten, es schien überhaupt der Braunstein unverändert geblieben zu sein.

6. *Ausbeute an Oxalsäure bei Anwendung verschiedener Holzarten.* — Zu diesen Versuchen wurden auf 50 Grm. Holz 40 Grm. KOH und 60 Grm. NaOH angewendet und in dünner Schichte auf 240 bis 250° erhitzt, wobei die folgenden Resultate als Durchschnitt von je 4 ziemlich übereinstimmenden Versuchen erhalten wurden.

	Proc. hygroskopisches Wasser	Proc. Oxalsäure	Proc. Oxalsäure auf bei 100° getrockn. Holz ber.
Tannenholz .	15,0	80,50	94,70
Föhrenholz . .	15,0	80,50	94,70
Pappelholz . .	14,0	80,10	93,14
Buchenholz . .	8,6	79,00	86,43
Eichenholz . .	6,5	75,12	83,42

* Die Mischung bestand aus 40 Grm. KOH, 60 Grm. NaOH und 5 Grm. Holz.

Es gaben somit die weichen Hölzer eine grössere Ausbente als die harten.

7. *Ausbeute an Oxalsäure bei Vergrösserung des Holzquantums auf dieselbe Menge Alkali.* — Mit Vergrösserung der Holzmenge tritt während der Bildung der Oxalsäure noch andere Zersetzung des Holzes ein; man bemerkt deutlich, dass eine trockene Destillation und endlich Verkohlung des Holzes vor sich geht. Als auf 100 Grm. KOH 75 Grm. Holz genommen wurden, fing die Masse erst bei 210° an zu schmelzen, bei 215° traten einzelne schwarze Flecken in der hellbraunen Masse auf. Die Temperatur stieg langsam von selbst auf 250°, bei welcher die Masse ganz schwarz geworden war. Bei 100 Grm. KOH auf 100 Grm. Holz trat schon unter 200° dunklere Färbung der Masse ein. Versuche, welche nach dieser Richtung in Beziehung auf Oxalsäureausbeute angestellt wurden und bei welchen Vf. je 100 Grm. KOH anwandte und bis auf 250° erhitzte, lieferten folgende Resultate.

Holzmenge in Grammen	Proc. Oxalsäure	Proc. Oxalsäure auf 100 KOH	
50	65,50	32,75	in dickerer Schichte geschmolzen,
60	54,56	32,73	
75	52,00	39,00	
80	47,12	37,70	
100	36,15	36,15	
50	81,00	40,49	in dünner Schichte erhitzt.
60	76,30	45,78	
75	68,90	51,76	
80	66,77	53,41	
100	54,14	54,14	

Beim Erhitzen in dicker Schichte fällt nach obigen Versuchen die Ausbeute an Oxalsäure, auf Holz wie auf Alkali berechnet, bei bedeutender Vergrösserung der Holzmenge und stellte sich ein Verhältniss von 75 Holz zu 100 KOH, auf KOH berechnet am günstigsten, während beim Erhitzen in dünner Schichte die Oxalsäureausbeute auf KOH berechnet um so grösser war, je mehr Holz angewendet wurde. Hinsichtlich des meist billigen Preises der Sägespäne, gegenüber dem Preise des Alkalis, wäre es bei der Oxalsäuregewinnung angezeigt, nicht auf eine grosse Ausbeute an Oxalsäure in Beziehung auf das angewendete Holz, sondern auf eine solche in Beziehung auf das verwendete Alkali hinzuarbeiten; es stellen sich jedoch praktische Schwierigkeiten bei der Leitung des Schmelzprocesses und bei der nachherigen Gewinnung der Oxalsäure aus der Masse ein, welche verbieten das Verhältniss von 50 Grm. Holz auf 100 Alkalihydrat weit zu überschreiten.

Darstellung der Oxalsäure aus der Schmelze. — Die weitere Verarbeitung der Schmelze kann auf zweierlei Art vorgenommen werden: entweder wird der wässerige Auszug der Schmelze direct mit Kalkmilch gekocht, um die Oxalsäure als oxalsauren Kalk abzuscheiden, oder wenn ein Gemenge von Kali und Natron angewendet worden ist, lässt sich die Oxalsäure durch Krystallisation von oxalsaurem Natron aus der Flüssigkeit abscheiden.

Nach der ersten Methode erhält man neben dem oxalsauren Kalk eine grosse Menge Calciumcarbonat gefällt, welche zur nachherigen Zersetzung eine äquivalente Menge Schwefelsäure erfordert, also überhaupt einen grösseren Aufwand an Kalk und Schwefelsäure verursacht; ausserdem werden grössere Apparate und mehr Brennmaterial nothwendig, da man mehr Niederschlag und deshalb beim Filtriren und Auswaschen mehr Flüssigkeit erhält.

Abgesehen hiervon, ist es schwierig, reine Oxalsäure aus der so erhaltenen Fällung zu erhalten, da die in der Lauge enthaltenen Humuskörper hartnäckig von

den Kalksalzen zurückgehalten werden und bei der nachherigen Zersetzung mit Schwefelsäure eine viel dunkler gefärbte Oxalsäurelösung geben. Das Alkali wird alles wieder im kaustischen Zustande in der Lauge erhalten, aber diese Lauge kann wegen der vielen organischen Stoffe, welche sie enthält, nicht direct wieder zum Schmelzen verwendet werden, sondern muss eingedampft, calcinirt und wieder mit Kalk kaustisch gemacht werden, so dass also durch den Kalk eine zweimalige Kausticirung bei diesem Vorgehen nothwendig wird. Weit rationeller ist es daher, die Oxalsäure als oxalsaures Natron abzuscheiden, wodurch allerdings eine Operation mehr nöthig wird, dagegen die oben angeführten Nachtheile umgangen werden. Bei dieser letzteren Methode zerfällt der Process der Gewinnung der Oxalsäure aus der Schmelze in folgende fünf Hauptoperationen.

1. *Darstellung der Lauge.* — Es wird die Schmelze mit Wasser gekocht, bis sich dieselbe nahezu gelöst hat, die erhaltene Flüssigkeit alsdann concentrirt bis auf ungefähr 38° B. = 1,35 spec. Gew.

2. *Abscheidung des oxalsauren Natrons aus der Lauge.* — Da die Schmelzen eine grosse Menge Humussubstanzen enthalten, so nimmt die Lösung derselben bei der Concentration eine sehr schmierige Beschaffenheit an, was die Trennung des feinkörnig krystallisirenden Natronsalzes aus der Lauge schwierig macht. Als auf 4 Thle. Alkali nur 1 Thl. Holz genommen wurde, schied sich aus der 38° B. starken Lauge beim Erkalten fast sämmtliche Oxalsäure als oxalsaures Natron aus und liess sich die Mutterlauge leicht durch Abgiessen von dem Salze trennen, so dass unmittelbar ein verhältnissmässig reines oxalsaures Natron erhalten werden konnte. Weit ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse bei Vergrösserung der Holzmenge. Bei Anwendung von 2 Thln. Alkalihydrat auf 1 Thl. Holz ist die Lauge nach der Concentration sehr dickflüssig, so dass dieselbe nicht durch Abgiessen oder gewöhnliches Filtriren von dem Krystallbreie getrennt werden kann, sondern besondere Vorrichtungen für die Trennung beider nothwendig werden. Vf. benutzte hierzu für seine Versuche im Kleinen eine Bunsen'sche Filtrirpumpe. Es wurde die Mutterlauge von dem Krystallbreie möglichst abgesaugt und letzterer mit kleinen Quantitäten kalten Wassers so lange nachgewaschen, bis im Filtrate deutlich Oxalsäure nachgewiesen werden konnte; es wurde so ein ziemlich reines hellbraunes oxalsaures Natron erhalten. Bei der fabrikmässigen Gewinnung liessen sich wohl zweckmässig Filterpressen oder Centrifugen zur Trennung des Krystallbreies von der Mutterlauge verwenden.

Das oxalsaure Natron scheidet sich in Form eines sandigen Pulvers aus, welches keine bestimmte Krystallform erkennen lässt; es bildet runde Körner in der Grösse von Rübsamen, die grösseren Körner sind häufig hohl und namentlich am Rande des Krystallisationsgefässes beobachtet man häufig schalenartige, den Hülsen von Hanfkörnern ähnliche Ausscheidungen.

In Wagner's Jahresbericht 1862 ist folgende Gewinnungsmethode des oxals. Natrons aus der Schmelze beschrieben:

Man behandle die Schmelze mit Wasser von 16°C., wodurch kohlensaure und ätzende Alkalien sich auflösen, während das oxalsaure Natron ungelöst zurückbleibt. — Nach den Versuchen des Vfs. bleibt allerdings der grösste Theil des oxalsauren Natrons zurück, aber doch befindet sich eine nicht unbeträchtliche Menge Oxalsäure in Lösung, ohne Zweifel als oxalsaures Kali, welche durch Kalk abgeschieden werden müsste.

Wenn man dagegen die Schmelze durch Kochen vollständig auflöst und nach gehöriger Concentration das oxalsaure Natron krystallisiren lässt, so gelingt es, eine nahezu oxalsäurefreie Mutterlauge zu erhalten, wohl weil in der Schmelze vorhandenes oxalsaures Kali sich beim Kochen vollständig in oxalsaures Natron umsetzt.

3. *Umsetzung des oxalsauren Natrons in oxalsauren Kalk.* — Das nach der angegebenen Weise erhaltene Natronsalz wird in kochendem Wasser gelöst und in die

Flüssigkeit allmälig Kalkmilch, einen kleinen Ueberschuss über die berechnete Menge Kalk enthaltend, gegeben und ca. 2 Stunden gekocht. Es ist rathsam, die Flüssigkeit ziemlich verdünnt anzuwenden, weil sonst die Umsetzung langsam vor sich geht und mehr Kalk zur vollständigen Zersetzung zugesetzt werden muss. Giebt eine filtrirte Probe, mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalcium versetzt, noch einen Niederschlag, so setzt man noch kleine Quantitäten Kalkmilch zu; ist die Umsetzung eine vollständige, so zieht man die kaustische Lauge ab, kocht den Niederschlag einige Male mit Wasser aus und filtrirt.

4. *Zersetzung des oxalsauren Kalkes mit Schwefelsäure.* — Hierzu ist immer ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure nothwendig. Nach einer Angabe in Wagner's Jahresber. 1864. 492 sind für 1 Aeq. oxalsauren Kalk 3 Aeq. Schwefels. erforderlich, was Vfs. Versuche auch bestätigten. Es ist hierbei wichtig, die Masse mit viel Wasser zu versetzen, um eine gleichmässige Einwirkung der Säure zu erzielen. Der oxalsaure Kalk wird mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührt und allmälig die erforderliche Menge Schwefelsäure von 15—20° B. unter Umrühren zugesetzt. Unter Bildung von Gyps wird die Masse ziemlich steif, nach einigem Stehen aber wieder dünner und lässt sich dann leicht durchrühren; man setzt hierauf noch so viel Wasser zu, dass ein dünner Brei entsteht und erhitzt unter häufigem Umrühren gelinde 1—2 Stunden; zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da dadurch die Lösung leicht eine dunkle Farbe bekommt. Ist die Zersetzung beendigt, so filtrirt man die Flüssigkeit ab und wäscht den ausgeschiedenen Gyps nach; ein öfteres Durcharbeiten des Gypses ist nothwendig, weil sich derselbe leicht zusammensetzt.

5. *Abscheidung der Oxalsäure aus der schwefelsäurehaltigen Lösung.* — Die erhaltene Lösung enthält neben Oxalsäure und Schwefelsäure auch Gyps. Sie wird auf 15° B. = 1,116 spec. Gew. concentrirt; so scheidet sich nach 3—4 stündigem Stehenlassen Gyps in kleinen asbestähnlichen Krystallen aus. Nach Entfernen desselben concentrirt man weiter auf 30° B. = 1,261 spec. Gew.; so scheidet sich beim Erkalten die Oxalsäure in langen Krystallen aus, welche, um sie rein zu erhalten, noch einige Male umkrystallisirt wird. Die Schwefelsäure wird bei der folgenden Operation wieder verwendet; falls dieselbe endlich zu reich an organischen Stoffen ist, wird dieselbe durch Concentration gereinigt.

Regeneration des Alkalis. — Bei dem verhältnissmässig hohen Preise der Alkalien sind die Laugen wieder in die Fabrication einzuführen, sie sind aber sehr reich an organischen Stoffen, von welchen sie durch Eindampfen und Calciniren zu befreien sind. Werden die Laugen direct eingedampft und calcinirt, so will es trotz hoher Temperatur nicht gelingen, die organische Substanz zu zerstören, weil das Alkali mit der organischen Substanz zu schlackenartigen Bildungen zusammenschmilzt. Weit leichter gelangt man auf folgende Art zum Ziele:

Man concentrirt die Laugen auf 40° B. = 1,380 spec. Gew., mischt mit so viel Sägespänen, dass alle Lauge von ihnen aufgesaugt wird und bringt die Masse auf Eisenplatten oder in einen Flammofen und calcinirt in dünner Lauge, bis die mit warmem Wasser erhaltene Lauge nur noch schwach gefärbt ist.

Die calcinirte Masse ist ein Gemenge hauptsächlich aus Kohle, kohlensaurem u. kaustischem Alkali von grauschwarzer Farbe, ist sehr porös und lässt sich deshalb leicht auslaugen. Zu diesem Auslaugen kann statt Wasser die bei der Zersetzung des oxalsauren Natrons mit Kalk erhaltene verdünnte Lauge benützt werden.

Nachdem die Lauge mit Kalk kaustisch gemacht ist, wird sie auf 42° B. = 1,401 spec. Gew. concentrirt, um wieder in die Fabrication zu gelangen.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Analyse von Arctostaphylos glauca Lindl, von J. H. FLINT. Diese in Californien einheimische, auf dem Westabhange der Sierras vorzugsweise an trocknen und felsigen Orten vorkommende Species von Arctostaphylos, dort als Manzanita bezeichnet, enthält nach dem Vf. in ihren Blättern 9,8 p. c. Gerbsäure und eine nicht unbeträchtliche Quantität Arbutin. Die Blätter liefern 6 p. c. Asche, welche Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen enthielten. (Amer. Journ. Pharm. **14.** 197; N. Jahrb. Pharm. **39.** 339.)

Untersuchung von Aesculus Pavia L., der rothen Rosskastanie, nach BATCHELOR. Vf. hat in der rothen Rosskastanie ein Glykosid gefunden, welches Katzen, zu $^1/_3$ Gran gereicht, in schwere Vergiftungserscheinungen versetzen kann und Schäumen des Maules und Muskelzuckungen hervorbringt. Er giebt die Reactionen an, durch welche sich dieses Glykosid von den durch ROCHLEDER in Aesculus Hippocastanum gefundenen Stoffen, Argyraescin und Aphrodescin, unterscheidet. (Amer. Journ. Pharm. **14.** 145.)

Technische Notizen.

Irisirendes Glas, hyaloplastische Münzen, von J. GYÖRGY ZAHN. In der ungarischen Abtheilung der Wiener Ausstellung erregt das dort von dem Genannten ausgestellte Sortiment irisirender Glaswaaren: Trinkgläser, Caraffen, Liqueur-, Weingläser etc. lebhaftes Interesse. Die (gepressten) weissen Formgläser zeigen auf ihrer glänzenden Oberfläche einen zarten Hauch von Regenbogenfarben. Dieser Hauch ist nicht so stark, dass seine Farben jenes nicht immer angenehm perlmutterartige gelbe Bunt zeigen, wie man solches auf Glas bemerkt, welches an der Luft oder durch Liegen in der Erde verwitterte, sondern der irisirende Ueberzug ist eben nur da, um gerade aufzufallen. Wie der Agent der Firma (P. LIKEY aus Szegedin) auf Befragen erklärte, ist die Herstellung derartiger Gläser Geheimniss der Fabrik und übrigens so unsicher, dass bei zehn in Arbeit genommenen Gläsern der irisirende Ueberzug neun Mal misslingt. Daraus würde sich auch der hohe Preis dieser Glaswaaren erklären, von denen z. B. ein Wasserglas gewöhnlicher Form und Grösse mit 2 fl., eine Liqueurflasche nebst 6 Gläschen mit 10 fl. notirt waren. Angeblich soll der irisirende Ueberzug auf den vorher fertig gemachten Gläsern dadurch entstehen, dass das Glas, nachdem es die Form verlassen hat, angewärmt in die Dämpfe einer geheim gehaltenen brennenden Mischung gehalten wird, worauf es wiederum kurze Zeit in den Ofen kommt. — Von derselben Firma sind auch hyaloplastische Münzen, d. h. in Glas abgegossene Münzen und Medaillen, ausgestellt. Es gewähren dieselben den täuschenden Anblick goldener und silberner Werthstücke; sogar die Patina fehlt einzelnen Stücken nicht. Anscheinend sind diese merkwürdigen Nachbildungen von Münzen dadurch gefertigt, dass man ein Stück des betreffenden Blattmetalles zwischen zwei Glasplatten einschmolz und dieses dann heiss in Doppelformen presste. Die volle Adresse des Ausstellers lautet: ZAHN, J. GYÖRGY, Ueveg-Gyára Zlatnón (utolso posta Losoncz). Die ausgestellten irisirenden Glaswaaren sind nicht verkäuflich; die Hütte giebt auch einzelne Gegenstände nicht ab; ein Lager dieser Gläser hält in Wien die Niederlage der Glasfabriken ST. C. KUHINKA und Sohn in Neuantonsthal (Ungarn), Wien, Leopoldstadt, Obere Donaustrasse 71. (Pol. C.-Bl. **27.** 1051.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 48. 26. November 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 1⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

Chemisches Central-Blatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

V. v. Lang, *Spiegelgalvanometer mit regulirbarer Dämpfung.* (Sitzber. d. Wiener Akad. **67**. 101.)

Ludw. Boltzmann, Experimentelle Bestimmung der *Dielektricitätsconstante von Isolatoren.* (Sitzber. d. Wien. Akad. **67**. 17; C.-Bl. 1873. 369.)

E. Mach u. **A. Fischer**, Die *Reflexion und Brechung des Schalles.* (Sitzber. d. Wien. Akad. **67**. 81; C.-Bl. 1873. 722.)

V. Dvorak, Zur Theorie der *Talbot'schen Streifen.* (Sitzber. d. Wien. Akad. **67**. 89; C.-Bl. 1873. 257.)

K. Puschl, Ueber den Zusammenhang zwischen *Absorption und Brechung des Lichtes.* (Sitzber. d. Wien. Akad. **67**. 5; C.-Bl. 1873. 161.)

Stefan, Versuche über die *Verdampfung.* Die bisherigen atmometrischen Versuche haben zu keinen in Form von Gesetzen ausdrückbaren Resultaten geführt. Die Bedingungen, unter welchen sie angestellt wurden, waren nicht einfach genug, noch wurden sie hinreichend variirt. Die Lehre von der Verdampfung, speciell der Diffusion der Dämpfe, blieb ein leeres Feld. Bei den Versuchen, deren Resultate hier mitgetheilt werden, wurden flüchtigere Flüssigkeiten, zunächst Aether, angewendet. Um die grosse Temperaturerniederung an der Oberfläche zu vermeiden, wurden statt der bisher üblichen weiten Schalen enge Röhren als Verdunstungsgefässe gewählt.

1. Die Geschwindigkeit der Verdampfung einer Flüssigkeit aus einer Röhre ist dem Abstande des Niveaus der Flüssigkeit vom offnen Ende der Röhre verkehrt proportional. Es ergiebt sich dieses Gesetz in voller Schärfe, wenn die Niveaudistanz etwa 10 Millimtr. übersteig.

2. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist unabhängig vom Durchmesser der Röhre. Dieses Resultat ergab sich aus Versuchen mit Röhren, deren Durchmesser von 0,3 Mmtr. bis 8 Mmtr. variirten.

3. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wächst mit der Temperatur, insofern mit dieser der Dampfdruck der Flüssigkeit steigt. Ist p das der Beobachtungstemperatur entsprechende Maximum der Spannkraft des Dampfes, P der Luftdruck, unter welchem die Flüssigkeit verdampft, so ist die Verdampfungsgeschwindigkeit proportional dem Logarithmus eines Bruches, dessen Zähler P, dessen Nenner $P-p$ ist. Wird der Druck des Dampfes gleich dem der Luft, so wird dieser Logarithmus unendlich gross und deutet an, dass die Flüssigkeit unter dieser Bedingung siedet. Es wurden ferner noch Versuche über die Verdampfung in geschlossenen Röhren ausgeführt. Taucht man eine Röhre, die an einem Ende geschlossen, am anderen offen, mit diesem in Aether, so entwickeln sich aus der Röhre fortwährend Blasen und es verhalten sich anfänglich die Zeiten, in welchen sich aufeinander folgend gleiche Anzahlen von Blasen entwickeln, wie die ungeraden Zahlen.

Enthält die eingetauchte Röhre Wasserstoffgas statt Luft, so entwickelt sich dieselbe Anzahl von Blasen in einer vier Mal kürzeren Zeit. Die Verdampfung geht in Wasserstoffgas vier Mal rascher vor sich als in Luft.

Dasselbe Resultat lieferte auch ein Versuch mit einem Apparate, in welchem eine Flüssigkeit in einer offenen Röhre in verschiedenen Gasen zur Verdampfung gebracht werden kann. Es besteht dieser Apparat aus einer T-förmigen Glasröhre. In ihren verticalen Arm kommt die Röhre mit der zu verdunstenden Flüssigkeit, durch das horizontale Querstück wird ein continuirlicher Strom des betreffenden Gases geleitet. Taucht man eine mit einem Hahne versehene Röhre mit offenem Hahne in Aether und schliesst darauf den Hahn, so sinkt das Niveau der Flüssigkeit innerhalb der Röhre unter das äussere und verhalten sich anfänglich die Tiefen, bis zu denen das innere gegen das äussere Niveau in bestimmten Zeiten gesunken ist, wie die Quadratwurzeln aus diesen Zeiten. (Wien. Anz. 1873. 161.)

3. Anorganische Chemie.

v. Schrötter, Ueber das *Verhalten des Diamants in der Hitze.* Vf. hat sich durch Mittheilungen von Morren über die Verbrennbarkeit des Diamantes veranlasst gesehen, früher von ihm angestellte Versuche über diesen Gegenstand in den Berichten der Wiener Akademie mitzutheilen. Ein Diamant, welcher eine geschliffene, an den Rändern etwas verletzte reine und ganz wasserhelle Raute bildete, wurde in einen kleinen, zur Hälfte mit gebrannter Magnesia gefüllten hessischen Tiegel gelegt, der übrige Raum des Tiegels ebenfalls mit gebrannter Magnesia fest ausgefüllt, der Tiegel mit einem Porcellandeckel geschlossen und in einen zweiten hessischen Tiegel so gestellt, dass er, mit einer etwa 1 Cmtr. dicken Schicht Graphit umgeben, den äusseren Tiegel nirgends berührte. Nachdem auch dieser Tiegel gut verschlossen war, wurde das Ganze dem Starkbrande eines Porcellanofens an der heissesten Stelle ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Diamant an seiner Oberfläche etwas matt, ohne die geringste Schwärzung oder Trübung im Innern. Als jedoch der Versuch so wiederholt wurde, dass der Diamant in Platinblech eingewickelt war, hatte das Platin, das zu einem Tropfen zusammengeschmolzen war, Kohlenstoff aufgenommen und der Diamant sein Aussehen gänzlich geändert. Er war nicht mehr weiss, sondern seine Oberfläche leicht geschwärzt und im Innern von schwarzen Streifen dendritisch durchzogen. Das Schwarz dieses Diamantes war ein reines, nämlich das des Russes, also des amorphen Kohlenstoffes, während die natürlichen schwarzen Diamanten (die sog. Carbonate) immer nur weniger oder mehr dunkelbraun gefärbt erscheinen. Die Dichte des Diamantes war durch das Glühen in Magnesia von 3,480 bei 18°C, auf 3,473, durch Glühen bei Berührung mit Platin auf 3,458 gesunken. (Pol. Notizbl. **28.** 327.)

4. Organische Chemie.

Ed. Linnemann, Beiträge zur Feststellung der *Lagerungsformel der Allylverbindungen* und der *Akrylsäure.* 1. Theil: Verhalten der *Akrylsäure gegen aus saurer Lösung frei werdenden Wasserstoff und gegen Oxydationsmittel.* Vf. weist nach, dass Akrylsäure bei 100°C. mit Zink und Schwefelsäure leicht in gewöhnliche Propionsäure übergehe, und dass ferner die Akrylsäure bei Oxydation keine Essigsäure liefert. Endlich constatirt er, dass akrylsaurer Kalk beim Glühen mit ameisens. Kalk kein Akroleïn liefert, dass somit Akroleïn u. Akrylsäure nicht analog den wahren Aldehyden und Fettsäuren construirt sein können. (Wien. Anz. 1873. 137.)

Hlasiwetz und **Habermann,** Ueber die *Proteïnstoffe.* (Sitzber. d. Wien. Akad. 1873. 470; C.-Bl. 1873. 407.)

R. Maly, Ueber *Monochloracetylsulphoharnstoff* und *Sulphhydantoin.* (Sitzber. der Wien. Akad. 1873. 244; C.-Bl. 1873. 218.)

Schweikert, Tabelle zur *Ermittelung des Wassers im Glycerin* mittels des spec. Gew.:

Spec. Gew.	Wasser in Procenten	Spec. Gew.	Wasser in Procenten	Spec. Gew.	Wasser in Procenten
1,267	0	1,209	18	1,156	36
1,264	1	1,206	19	1,153	37
1,260	2	1,203	20	1,150	38
1,257	3	1,200	21	1,147	39
1,254	4	1,197	22	1,145	40
1,250	5	1,194	23	1,142	41
1,247	6	1,191	24	1,139	42
1,244	7	1,188	25	1,136	43
1,240	8	1,185	26	1,134	44
1,237	9	1,182	27	1,131	45
1,234	10	1,179	28	1,128	46
1,231	11	1,176	29	1,126	47
1,228	12	1,173	30	1,123	48
1,224	13	1,170	31	1,120	49
1,221	14	1,167	32	1,118	50
1,218	15	1,164	33		
1,215	16	1,161	34		
1,212	17	1,159	35		

(Polyt. Notizbl. **28.** 320.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

Fr. Krasan, Welche Wärmegrade kann der *Weizensame* ertragen, ohne die *Keimfähigkeit* zu verlieren? Aus den mit grosser Sorgfalt angestellten öfters wiederholten Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, dass der Weizensame eine viel höhere Temperatur ertragen kann, ohne die Keimfähigkeit zu verlieren, als man bisher angenommen hat, nämlich, sogar die Siedehitze u. zwar einige Stunden lang, wenn die Entwässerung des Samens durch sehr allmälige Erhöhung der Temperatur unter Anwendung von Chlorcalcium vollständig durchgeführt wurde. Nach den bisherigen Annahmen war die Temperaturgrenze 65° C., welcher die Samen 1 Stunde lang ausgesetzt bleiben konnten, ohne die Keimfähigkeit einzubüssen. (Wien. Anz. 1873. 136.)

Jos. Boehm, Ueber die Einwirkung des *Leuchtgases auf die Pflanzen*, Stecklinge der Bruchweide, welche mit ihren unteren Hälften in Flaschen, die mit etwas Wasser und Leuchtgas gefüllt waren, eingeschlossen wurden, trieben nur kurze Wurzeln, und die von atmosphärischer Luft umgebenen Knospen der oberen Zweighälften starben bald nach ihrer Entfaltung. Dabei blieben die Stecklinge bis nach Aufzehrung aller Reservenahrung (3 Monate) frisch. Von 10 Topfpflanzen (je 5 Arten von Fuchsia und Salvia), zu deren Wurzeln durch eine Oeffnung der Bodenwand des Topfes Leuchtgas (35—30 Blasen in einer Minute) geleitet wurden, starben sieben während vier Monaten. Um zu constatiren, dass das Leuchtgas nicht in erster Linie die Pflanzen tödtet, sondern den Boden vergiftet, wurden mehrere Versuche mit Erde gemacht, durch welche während 2½ Jahren täglich mindestens 2—3 Stunden (dann anderweitig verwendetes) Leuchtgas geleitet wurde. Die Keimwurzeln von Samen, welche in diese Erde gebaut wurden, blieben sehr kurz und verfaulten alsbald. Bei einer ausgetopften und in die mit Leuchtgas geschwängerte Erde versetzten Dracäna-Pflanze waren nach 10 Tagen die Blätter vertrocknet und die Wurzeln abgestorben. Auf Grundlage dieser Versuchsresultate hält Boehm die Controverse über die Frage, ob das Leuchtgas mit als Ursache des so häufigen Absterbens der Alleebäume in der Nähe von Gasleitungen anzusehen sei oder nicht, für geschlossen und erklärt das von Jürgens vorgeschlagene Mittel, die Pflanzen gegen das in den Boden ausströmende Gas zu schützen, für das einzig rationelle. Zu diesem Zwecke müssen die Gasleitungsröhren in ziemlich weite, stellenweise nach aussen mündende Röhren eingelegt werden. Um in diesen Röhren einen lebhaften Luftzug zu unterhalten und jede Explosion unmöglich zu machen, darf man nach Boehm's Vorschlage die in die Candelaberpfähle gelegten Abzugsröhren nur in der Nähe der Brenner resp. der Flammen vorbeiführen und über diesen nach aussen münden lassen. Boehm ist der Meinung, dass nach Pettenkofer's mitgetheilten Erfahrungen über das Eindringen von Leuchtgas durch den Boden in Wohnungen von Häusern, welche selbst keine Gasleitung hatten, sich eine solche Luftdrainage aus hygienischen Gründen als eine viel allgemeinere Maassregel empfehlen dürfte. (Wien. Anz. 1873, 159.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. E. Reusch, Ueber den *zweiachsigen Glimmer.* (Monatsber. d. Berl. Akad. 1873, 440.)

C. Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung des Manganepidots.* Nachdem die Zusammensetzung des Epidots durch ältere Versuche sowohl, wie durch neuere von Ludwig und dem Vf. selbst festgestellt erscheint, war es von Interesse zu prüfen, ob auch der bekannte Manganepidot von St. Marcel durch dieselbe Formel bezeichnet werden könne. Die vorliegenden Analysen, welche an Eisenoxyd von 5 bis 10 p. c., im Manganoxyde von 14 bis 24, im Kalke von 13 bis 23 p. c. differiren, lassen wenig Hoffnung auf übereinstimmende Verhältnisse. In der That ist, wenn R=M, Fe, Mn ist:

	VI R : Si	VI R : Ca
Sobrero	1 : 1,7	1 : 1,5
Geffken	1 : 2,1	1 : 1,38
Hartwall	1 : 2,1	1 : 1,4
Deville	1 : 2,0	1 : 1,35
(Epidot	1 : 2	1 : 1,33)

Mit Ausnahme von Sobrero's Analyse stimmen also die Verhältnisse der übrigen trotz aller Verschiedenheiten mit denen des Epidots wohl überein. Ein von Igelström untersuchter Manganepidot aus Wärmland giebt R : Si = 1 : 1,9 und R : Ca = 1 : 1,9, abweichend im zweiten Verhältnisse von allen anderen. Indessen enthält auch der Manganepidot chemisch gebundenes, erst in starker Hitze entweichendes Wasser. Schon vor langer Zeit hat Vf. angeführt (Handbuch der Mineralchemie S. 760), dass er beim Schmelzen 2,76 p. c. verliere, nun nicht mehr ein rothes, sondern ein braungelbes Pulver liefere und mit Säuren gelatinire. Neue Versuche wurden mit einer sehr reinen Abänderung angestellt, deren V. G. = 3,518 ist. Wird das Pulver zum schwachen Glühen erhitzt, so ändert sich seine Farbe nicht und es verliert fast nichts am Gewicht. Stark geglüht, erscheint es gesintert, fast schwarz, und hat 2,5 p. c. verloren. Durch Anwendung eines Gebläses schmilzt es zu einem braunen grobblasigen Glase, ohne dass der Verlust zunähme. Der Glühverlust ist nahe derselbe, wenn man das Mineral im Ofenfeuer erhitzt. Das Pulver des geglühten oder geschmolzenen M. bildet mit Chlorwasserstoffsäure leicht eine Gallerte. Dabei entwickelt sich etwas Chlor, und die Flüssigkeit ist gelb. Hieraus folgt, dass Manganoxyd vorhanden ist. Leitet man das Chlor in Jodkaliumlösung und bestimmt es volumetrisch, so berechnet sich daraus die Menge des Oxyds. In einem derartigen Versuche entsprach das Jod einem Sauerstoffgehalte von 0,22 p. c., d. h. 2,17 p. c. Manganoxyd. Schliesst man das Pulver mit mässig verdünnter Schwefelsäure in ein Glasrohr ein und erhitzt auf 2—300°, so tritt eine fast vollständige Zersetzung ein und der Inhalt gerinnt nach einiger Zeit zu einer steifen Gallerte. Beim Erhitzen wird das Rohr bisweilen zersprengt, und beim Oeffnen nach erfolgter Zersetzung beobachtet man das Entweichen von Sauerstoffgas. Die Menge desselben ist offenbar weit grösser, als sie bei 2 p. c. Manganoxyd sein könnte. Hieraus darf man schliessen, dass das Mangan als Oxyd vorhanden sei, und dass beim Schmelzen der grösste Theil desselben in Oxydul verwandelt wird. Der Verlust, welchen das Mineral hierbei erleidet, und welcher in zwei Versuchen 2,56 und 2,45 p. c. betrug, ergiebt also den Wassergehalt nach Abzug des freiwerdenden Sauerstoffes. Ob neben Manganoxyd auch Oxydul vorhanden sei, geht aus den Versuchen nicht hervor, allein dass dies nicht der Fall sei, lässt sich daraus schliessen, dass bei des Vfs. wie bei den früheren Versuchen die Epidotzusammensetzung nur dann sich ergiebt, wenn alles Mangan zu den R gehört. Die Resultate zweier Versuche sind: 38,29—38,64 Kieselsäure, 16,41—15,03 Thonerde, 8,10 - 8,38 Eisenoxyd, 14,72—15,00 Manganoxyd, 21,73—22,19 Kalk, 1,74—1,78 Wasser, Summe 100,99—101,02. Hieraus berechnet sich:

R : Si =	1 : 2,1	1 : 2,1	d. h.	1 : 2
R : Ca	1 : 1,28	1 : 1,35		1 : 1,33
Ca : Si	1 : 1,6	1 : 1,6		1 : 1,5

also wie in den übrigen Epidoten. Die Formel ist $H_2Ca_4R_3Si_6O_{26}$. Offenbar ist Fe : Mn : Al = 1 : 2 : 3. (Monatsber. d. Berl. Akad. 1873, 437.)

Her. Mäder, Chemische Untersuchung *thüringischer Schiefer* aus der Nähe von Lehesten bei Gräfenthal. (Schluss.) (Arch. Pharm. [3] 3, 289.)

7. Analytische Chemie.

Aug. Vogel, Zur *Werthbestimmung des Chlorkalkes.* Die Gay-Lussac'sche Methode der Chlorkalkbestimmung beruht, wie bekannt, auf dem Umstande, dass, wenn Chlor bei Gegenwart von Wasser mit arseniger Säure in Berührung tritt, Arsensäure und Chlorwasserstoff entstehen. Da nun 100 Gewichtstheile Chlor 139,6 Gewichtsth. arseniger Säure zu oxydiren im Stande sind, so besteht die Herstellung der für diesen Zweck verwendbaren Lösung von arseniger Säure darin, dass man in einem Literkolben 13,96 Grm. reiner arseniger Säure in Kali- oder Natronlauge löst und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure ansäuert. Diese Flüssigkeit, auf das Volumen eines Liters gebracht, enthält 0,1396 Grm. arseniger Säure in 10 C.-C., entsprechend 0,1 Grm. Chlor. Die Gay-

Lussac'sche Methode der Chlorkalkbestimmung giebt bei einiger Uebung im Zusatze des Indigos sehr befriedigende Resultate, namentlich dann, wenn die Chlorkalklösung nicht concentrirter, als im Verhältniss von 1 : 100 angewendet wird; dieselbe zeichnet sich durch Einfachheit und rasche Ausführbarkeit von anderen Methoden vortheilhaft aus. Ausser der richtigen Anwendung des Indigos als Indicators und der gehörigen Verdünnung der Chlorkalklösung ist aber noch ein anderer Umstand auf die Resultate von Einfluss, ein Umstand, zwar nicht unbekannt, doch in Beziehung auf diesen Fall noch nicht besonders hervorgehoben. Dies ist die spontane Oxydation der in Lösung befindlichen arsenigen Säure zu Arsensäure. In einer halbgefüllten Literflasche war ungefähr ½ Liter der nach oben erwähnter Vorschrift angefertigten Normalarsenlösung über ein Jahr ungebraucht stehen geblieben und hierauf zur Werthbestimmung einer Chlorkalksorte wieder verwendet worden. Die Resultate ergaben sich als so ungewöhnlich und von den nach anderen Methoden der Chlorkalkbestimmung gewonnenen Resultaten so weit abweichend, dass selbstverständlich der Gedanke nahe liegen musste, die Ursache der Fehlerquelle in der Veränderung der gelösten arsenigen Säure zu suchen. Die Prüfung derselben zeigte, dass die arsenige Säure beinahe zur Hälfte in Arsensäure übergegangen war. Es musste hiernach die Entfärbung des Indigos schon beim Zusatze einer weit geringeren Menge von Chlorkalk eintreten und daher ein viel zu hoher Chlorwerth irrthümlich gefunden werden. Da die Penot'sche Chlorkalkprobe ebenfalls mit einer Lösung von arseniger Säure (4,44 Grm. arseniger Säure und 18 Grm. Natriumcarbonat auf 1 Lit. verdünnt) ausgeführt wird, so dürfte auch hier die Möglichkeit dieser Fehlerquelle zu berücksichtigen sein. Jedenfalls scheint es empfehlenswerth, die Lösungen der arsenigen Säure nicht in zu grossen Vorräthen anzufertigen, um dieselben nicht längere Zeit aufbewahren zu müssen. Vor der Anwendung einer durch mehrere Monate langes Stehen zweifelhaft gewordenen Lösung der arsenigen Säure zur Chlorometrie kann man sich durch einen einfachen Versuch von ihrer Brauchbarkeit überzeugen. Giebt nämlich die Lösung der arsenigen Säure, nachdem sie durch einen Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht, mit schwefels. Ammoniakmagnesia, sogen. Magnesiamixtur, eine Trübung oder sogar einen Niederschlag, so ist dies ein Beweis, dass die Oxydation der arsenigen Säure in Arsensäure schon begonnen hat, oder zu weit vorgeschritten ist, um dieselbe zur Chlorometrie in Anwendung bringen zu können. (N. Rep. Pharm. **22**. 577.)

Aug. Brunner, Schnell durchführbare *colorimetrische Probe auf Mangangehalt des Roheisens, Stahles, Eisens und der Erze.* Die Probe beruht auf dem Umstande, dass das obengenannte manganhaltige Probematerial im oxydirten Zustande beim Schmelzen mit Kali oder Natronhydrat das Mangan in grünes mangans. Kali überführt, dessen grüne Lösung mit einer unter gleichen Umständen bereiteten Normallösung von bekanntem Mangangehalte verglichen, resp. durch Wasserzusatz auf gleiche Färbung gebracht werden kann. Die Lösung ändert allerdings allmälig ihre Färbung: wenn aber der unten beschriebene Weg bei der Ausführung der Probe eingehalten wird, so können doch damit Resultate erzielt werden, welche für hüttenmännische Zwecke eine genügende Genauigkeit verbürgen.

Ausführung der Probe. Für jede Reihe von gleichzeitig durchzuführenden Proben ist eine Normallösung anzufertigen. Man wiegt sich 0,1 Grm. einer dem Probegute ähnlichen Substanz von schon bekanntem Mangangehalte, also bei Untersuchungen von Erzen, z. B. Braunstein, bei Untersuchung von Eisensorten fein gepulvertes Roheisen oder, wenn dasselbe weich ist, von dessen Feilspänen in einem Tiegel von ca. 30 C.-C. ein, versetzt vorsichtig mit ca. 2 C.-C. conc. Salpetersäure, dampft bis zur Trockne ein und glüht bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe. Den Rückstand zerdrückt man mit einem Platinspatel zu weichem Pulver und rührt ihn mit 2 C.-C. conc. Kalilauge zusammen, erhitzt das Gemenge vorsichtig, damit kein Verspritzen eintritt, so lange, bis es trocken geworden ist, und glüht es hernach schwach. Die Schmelze versetzt man im Tiegel nach dem Erkalten langsam, so dass keine Erwärmung eintritt, mit 25 p. c. Wasser und rührt gut auf. Nach 10 Min. hat sich alles Unlösliche zu Boden gesetzt. Man hebt nun vorsichtig mit einer Pipette 5 C.-C. der grünen Lösung heraus, ohne mit derselben die Wände oder den Boden zu berühren, und bringt sie in eine in C.-C. eingetheilte Proberöhre von dünnem Glase. Diese Lösung stellt die Normallösung vor. Genau dasselbe Verfahren schlägt man mit der zu untersuchenden Substanz in einem gleich grossen Tiegel ein, benutzt, was Kalilauge anbelangt, gleich viel und von derselben Concentration wie bei Bereitung der Normallösung. Nach dem Lösen und Absetzenlassen hebt man auch 5 C.-C. in eine der oben erwähnten gleich construirten Proberöhren und vergleicht nun die gleichen Farbentöne sowohl im durchscheinenden als im von einem weissen Hintergrund reflectirten Lichte. Das Auflösen und Absetzenlassen muss zur gleichen Zeit geschehen und das Vergleichen unmittelbar darauf durchgeführt werden. Es können nun beide Lösungen gleich gefärbt sein, wornach die zu untersuchende Substanz mit der zur Erzeugung der Normallösung verwendeten gleichen Mangangehalt hat. Sind sie verschieden, so wird die dunklere von beiden so lange mit Wasser successive vermischt, bis beide den gleichen Farbenton zeigen, wornach der Mangangehalt der zu untersuchenden Substanz einfach aus der Proportion hervorgeht: Mangan-

gehalt der Normalsubstanz verhält sich zum Mangangehalt der Probesubstanz, wie sich ihre an den Proberöhren abgelesenen Volumzahlen verhalten. Es versteht sich wohl von selbst, dass man im Falle, als die Lösung, nach welcher man die dunklere zu richten hat, so dunkel ausfallen sollte, dass ein Vergleich schwer wird, dieselbe entsprechend verdünnen kann, nur muss man die gleich grosse Wassermenge auch zur zweiten Lösung noch vor dem Vergleichen zusetzen. Sollte gegen Ende wegen Verschiedenheit der Farbennüancen die Gleichheit des Tones schwer zu ermitteln sein, so giebt man in jedes Proberohr einen Tropfen conc. Schwefels., schüttelt auf und vergleicht hernach die vom entstandenen übermangans. Kali herrührenden rothen Farbentöne, resp. verfährt man mit diesen weiter wie mit den grünen. Im Vorhinein die grüne Lösung in eine rothe zu verwandeln, ist nicht zu empfehlen, da ein ziemlich rasches Ausscheiden von Mangansuperoxyd schon während der Operation eine Trübung hervorbringt. Sollte der Mangangehalt der Probesubstanz voraussichtlich gegenüber dem der Normalsubstanz sehr hoch oder sehr niedrig ausfallen, so kann man durch eine passend gewählte Einwage dem vorbeugen, allzulange Proberöhren gebrauchen zu müssen. Die Ausführung der Probe ist mit Einschluss der Bereitung der Normallösung in ca. 1 Stunde geschehen. Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Methode führt Vf. vergleichende Bestimmungen an, welche nach der gewichtsanalytischen und nach der massanalytischen Methode ausgeführt wurden und gut übereinstimmen. (Oesterr. Ztschr. **21**. 341.)

8. Technische Chemie.

Hug. Hartmann, Mittheilungen über Colorado. Vorkommen von Kohlen und Eisenstein, Gold, Silber und Salz. (B. und Hüttenm. Z. **32**. 381.)

F. Beilstein, *Sodafabrication*. E. Solvay u. Co. in Couillet bei Charleroi, Belgien, wenden, wie vor Kurzem (C.-Bl. 1873, 637) mitgetheilt wurde, zur Zersetzung des Kochsalzes behufs der Sodafabrication das bekannte Verfahren mit doppeltkohlens. Ammoniak an. Es schlägt sich hierbei doppeltkohlens. Natron nieder, während Salmiak in Lösung bleibt. Das Dicarbonat, geglüht, giebt die Hälfte seiner Kohlensäure ab, die weiter nutzbar gemacht wird, und der Salmiak, mit Kalk zersetzt, regenerirt das Ammoniak. Nichts scheint auf den ersten Blick einfacher und rationeller zu sein; keine anderen Abfälle als Chlorcalcium, keine Schwefelrückstände, keine Condensationsthürme, keine Ueberproduction an Salzsäure. Ja, denkt man sich das Verfahren direct auf eine conc. Salinenlauge angewendet, so ist fast nicht einzusehen, wie ein anderer Sodaprocess damit noch concurriren kann. Zahlreiche Versuche sind daher auch längst gemacht worden, das Verfahren auszubeuten, alle aber fruchtlos. Das bedeutendste Unternehmen dieser Art war das von Schlösing und Rolland bei Paris; es ging aber nach kurzem Bestehen ein, weil, wie die Eigenthümer hervorhoben, die hohe Salzsteuer das Arbeiten unmöglich machte. Die Hauptschwierigkeit aber scheint darin zu liegen, dass ein unvermeidlicher Verlust an Ammoniak die Erzeugungskosten erheblich vertheuert, denn der Umstand, dass nicht alles Kochsalz durch das doppeltkohlens. Ammoniak umgesetzt werde, kann nicht ins Gewicht fallen. Beim Leblanc'schen Verfahren geht fast ein Siebentel des angewendeten Kochsalzes für die Fabrication verloren. Solvay scheint die Schwierigkeiten des neuen Verfahrens vollständig überwunden zu haben. Sein (patentirter) Apparat besteht aus einem aufrecht stehenden Cylinder, der mit Siebböden versehen ist. Kohlensäure und Ammoniak treten an den entgegengesetzten Enden des Apparates ein und das gefällte Dicarbonat schlägt sich auf den Siebböden nieder. Die Fabrik in Couillet ist 1865 gegründet, sie hatte 1867 ihre Erzeugnisse in Paris ausgestellt, brachte es aber damals nur bis auf eine Auszeichnung durch eine Bronce-Medaille. Jetzt sind in der Fabrik 100—110 Arbeiter beschäftigt, 250—300 Ctr. Soda werden täglich, 80000 Ctr. jährlich producirt. Der Erfolg des Unternehmens veranlasste Solvay, in Nancy eine zweite Fabrik zu gründen. Auf die alte belgische Sodafabrication hat das neue Verfahren bereits lähmend eingewirkt und wenn man in Betracht zieht, dass dasselbe sogar in England an zwei Orten (in Liverpool und Preston) eingeführt wird, so muss man gestehen, dass E. Solvay das ihm in Wien zuerkannte Ehrendiplom wohl verdient habe. Der Ammoniakprocess wird aber das Leblanc'sche Verfahren nie verdrängen können; die Industrie bedarf grosser Mengen Salzsäure, welche nicht einfacher als durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure gewonnen werden können. Beim Ammoniakprocess werden sich kolossale Massen Chlorcalcium anhäufen, dessen Anwendung eine sehr beschränkte ist. Es liegt deshalb nahe, den Salmiak der Laugen lieber durch Magnesia zu zerlegen, da dann Chlormagnesium entsteht, welches schon durch Wasser in Magnesia und freie Salzsäure gespalten wird. Auch eine deutsche Firma, Moritz Hagemann in Aachen, hatte Soda nach dem neuen Verfahren gewonnen, in Wien ausgestellt. Dem Unternehmen wurden Anfangs locale Schwierigkeiten bereitet und fehlen daher einstweilen alle näheren Angaben über dasselbe. In Kasan wird der Ammoniakprocess schon seit mehreren Jahren angewendet.

Die *Kryolithsoda-Industrie*, noch zur Zeit der Pariser Ausstellung ein blühender und

verbreiteter Industriezweig (in Deutschland allein verarbeiteten damals 5 Fabriken 150000 Ctr. Kryolith auf 270000 Ctr. calcinirte Soda, in Warschau die Fabrik von Hirschmann, Kijewsky und Scholze), hat ihre universelle Bedeutung verloren, seitdem Nordamerika sich den Alleinbesitz des Rohmaterials gesichert hat. Dort wird es in Pittsburg, der billigen Kohlen wegen, umgesetzt. Nun verarbeiten nur noch die Stammfabriken in Dänemark den Kryolith, während in Deutschland der Bauxit an die Stelle desselben getreten ist. Die chemischen Fabriken (G. A. Hagemann und V. Jörgenson) in Oeresund bei Copenhagen haben sich bemüht, die Ausbeute an Thonerde-Soda zu erhöhen. Der verarbeitete Kryolith enthält nur 84—88 p. c. Reinsubstanz und werden daraus, durch Glühen mit Kreide, 12—13 p. c. Thonerde und 60 p. c. Soda gewonnen. In Oeresund wird gegenwärtig dem Gemenge von Kreide und Kryolith eine bestimmte Quantität Flussspath innig beigemengt. Dadurch ist es gelungen, die Ausbeute an Thonerde auf 18 p. c. und die an Soda auf 68—70 p. c. zu steigern. Die Fabrik verarbeitet jährlich 40000 Ctr. Kryolith. Ihre Thonerde hält nur 0,01 p. c. Eisen u. werden daraus sehr reine, leicht lösliche, hochprocentische Thonerdepräparate fabricirt. Von dem Stande der Kryolithindustrie in Amerika war in Wien nichts zu erfahren. (Die chem. Grossind. auf d. Wien. Weltausst. i. J. 1873; D. Ind.-Ztg. 1873. 455 u. 456.)

F. Beilstein, *Kalisalze*. Die Entdeckung des Kalisalzlagers von Kalusz, 3 Meilen von Stanislau, Ostgalizien, erregte seiner Zeit ein gerechtes Aufsehen. Die grossen Erwartungen aber, die man Anfangs daran knüpfte, die Hoffnung, selbst Stassfurt zu überflügeln, sind nicht in Erfüllung gegangen. Nur langsam wird es sich der Last der Verhältnisse entwinden können. Am 1. März 1871 ging das Werk in den Besitz der Kalibergbau- und Salinenbetriebsgesellschaft Kalusz (mit dem Sitze in Wien) über. Die Hauptvorkommnisse in Kalusz sind Sylvin (Chlorkalium) und in bedeutenderer Menge Kainit (ein Gemenge von schwefels. Kali, schwefels. Magnesia und Chlormagnesium). Carnallit (Chlorkalium-Chlormagnesium), das Hauptmaterial in Stassfurt, tritt in Kalusz nur untergeordnet auf. Die Verarbeitung des Sylvins geschieht in der Weise, dass das zerkleinerte Rohsalz in Gefässe gebracht wird, in welchen es durch eine erhitzte Lauge, die aus einem Gefässe in das andere tritt, systematisch ausgezogen wird. Die heiss conc. Lösung wird abgelassen und durch Rührvorrichtungen rasch abgekühlt, wobei sich Chlorkalium von 85—90 p. c. abscheidet. Dieses wird direct in den Handel gebracht oder durch Raffiniren auf einen Gehalt von 98 p. c. gebracht. Dem schlammartigen Rückstande, der 6—8 p. c. Chlorkalium und 30—35 p. c. Chlornatrium enthält, werden diese Salze durch kaltes Auslaugen entzogen und jedes für sich gewonnen. — Der Roh-Kainit wird entweder roh oder calcinirt als Dungsalz verkauft oder in das Doppelsalz von schwefels. Kalimagnesia verwandelt, wobei Laugen, zur Gewinnung von Glaubersalz und Chlormagnesium verwendbar, abfallen. In Simmering bei Wien besitzt die Gesellschaft eine Salpeterfabrik, in der ein Theil der Kaluszer Salze verwendet wird. Im J. 1872 wurden daselbst 40000 Ctr. Kalisalpeter erzeugt. In Kalusz arbeiten 180 Männer und 45 Frauen in der Fabrik und 360 Männer in den Gruben. Für dieselben ist durch eigene Wohnungen, Hospital und Unterstützungsvereine gesorgt. Die verwendeten Motoren repräsentiren 190 Pferdekraft; alle Feuerungen geschehen mit Holz. Ein neues Vorkommen von Kalisalzen ist durch die Wiener Ausstellung zuerst zu allgemeiner Kenntniss gebracht worden. In den Salzstätten des nördlichen Pendschab (Ostindien), in Mayo, ist nämlich Sylvin (und Kieserit) aufgefunden worden und die Analogie des Vorkommens lässt auf eine nicht geringere Ausdehnung des Kalisalzlagers schliessen, wie in Stassfurt oder Kalusz. (Die chem. Grossind. auf d. Weltausst. zu Wien im J. 1873; D. Ind.-Ztg. 1873. 444.)

F. Beilstein, *Regeneration der Manganlaugen*. C. F. Kuhlmann hat sich damit beschäftigt, das Stickoxyd zur Oxydation des aus den Chlorrückständen durch Kalk gefällten Manganoxydules zu verwenden. Er stellte zunächst fest, ob das Manganoxydul unter Umständen auch eine Reduction des Stickoxydes zu Stickstoff bewirken könne. Zahlreiche Beobachtungen haben es ausser Zweifel gestellt, dass bei dieser Reaction weder Stickoxydul noch Stickstoff gebildet wird. Damit ist denn der Industrie ein unbegrenztes Mittel gegeben, den Sauerstoff der Luft auf das Manganoxydul zu übertragen. Erhitzt man das salpeters. Manganoxydul auf 200°, so hinterbleibt reines Mangansuperoxyd. Werden die entweichenden Gase, genügend mit Luft vermischt, gefälltem Manganoxydulhydrate zugeführt, so entsteht eine neue Menge Nitrat, welche bei 200° Mangansuperoxyd hinterlässt u. sämmtliche aufs Neue verwerthbaren salpetrigen Dämpfe wieder ausgiebt. So wäre theoretisch die stete Ueberführung des Sauerstoffes der Luft auf das Manganoxydul festgestellt und Kuhlmann ist augenblicklich beschäftigt, die Schwierigkeiten, welche einer technischen Anwendung des Principes im Wege stehen, allmälig wegzuräumen. (Die chem. Grossind. auf d. Weltausst. zu Wien im J. 1873; D. Ind.-Ztg. 1873. 445.)

A. Greiner, *Definition des Stahles*. Da Eisen und Stahl häufig nach nahezu derselben Methode dargestellt werden und in einander übergehen, so dürfte es an der Zeit sein, den Begriff von Stahl scharf festzustellen. Bereits früher schlug der Vf. vor, Stahl alle diejenigen hämmerbaren Producte der Siderurgie zu nennen, welche im flüssigen Zustande erhalten werden, Eisen die hämmerbaren, nicht geschmolzenen Producte. Diesen Vorschlag

hat JORDAN acceptirt und diese Definition in seinem neuen Werke über die Eisenindustrie adoptirt. Danach darf Manches sonst Stahl Genannte nur als stahlartiges Eisen mit mehr oder wenig Kohlenstoff betrachtet werden. Wirkliche Stahlsorten sind nur im Tiegel umgeschmolzen, Bessemer-, Siemens-, Martinstahl u. a., welche, im flüssigen Zustande in Formen gegossen, homogene und dichte Barren geben. Homogenität und Dichtigkeit kommt nur den Stahlarten zu, während Eisenluppen Schlacken einschliessen und ungleichmässiges Eisen liefern. In der Praxis sind die hier näher zu bezeichnenden Unterschiede die Ursache der verschiedenen Anwendung von Eisen und Stahl. Erfordert die Industrie ein Metall, welches der Abnutzung widerstehen soll, so wird kein Eisen gewählt, desgleichen nicht, wenn das Material Stössen und anhaltenden Vibrationen ausgesetzt ist. Danach empfiehlt sich Stahl für Eisenbahnschienen, geneigte Ebenen, Excentriks, Kreuzungen, Bandagen, Gleitschienen, Zapfen etc. Verlangt man Stücke ohne Schweissung, ohne Nath, Splitter etc., so wird wieder Stahl den Vorzug verdienen für grosse Wellen stationärer und Schiffsmaschinen, für gebogene Achsen etc. In tausend anderen Fällen wird der Stahl seiner Homogenität wegen dem Eisen vorgezogen, ungeachtet sein Preis ein höherer ist; erwähnt sei nur die vielfache Anwendung in Waffenfabriken. Wird der Stahl das Eisen verdrängen? Vf. hält eine Bejahung für voreilig. Sicherlich wird er dessen Anwendung beschränken, aber der Verbrauch des Eisens ist doch noch mannigfach. Abgesehen von den eisernen Schienen, die man, ungeachtet sie weniger dauerhaft sind, ihrer Billigkeit wegen noch lange den stählernen vorziehen wird, hat man nicht eine lange Reihe von Eisenconstructionen: Balken, Winkel, Brücken, Bleche, Nieten, Radreifen, ohne alle die Sachen zu erwähnen, deren Form sich oft ausschliesslich nach der Schmiedbarkeit des Eisens richtet? Vergessen wir nicht, dass die neuen mechanischen Puddelprocesse dem Eisen neue Unterstützung angedeihen lassen. Die Processe DANKS und andere, welche gute Luppen von grossen Dimensionen liefern, aus deren einem Stücke man eine Schiene, eine Welle oder andere Schweissung als die der Eisenpartikel an einander herstellen kann, werden einen neuen Schritt zu dieser Homogenität und Compactheit machen, welche bezeichnende Merkmale der Gussstahlsorten sind.

Die Eisenindustrie bietet uns heute 2 Reihen von Producten, die identische chemische Zusammensetzung haben und sich nur durch die Art und Weise der Fabrication unterscheiden. Die erste Reihe bilden die Eisensorten; sie beginnt mit dem ordinären Eisen in seinen verschiedenen Zuständen, gelangt zum körnigen Eisen mit seinen zahlreichen Nummern u. erreicht endlich das Stahleisen oder den Puddelstahl, der oft so kohlenstoffreich ist, dass er sich härten lässt; bisweilen ist er sogar schwer schmiedbar wie der steyrische Stahl. Dieser ist eine Art feinen Holzkohlen-Roheisens und so entkohlt, dass eine einfache Bearbeitung im Glühofen genügt, um ihn, wenn auch schwierig, zu hämmern und in Stahldrath von ganz ausgezeichneter Beschaffenheit zu ziehen. Den Gipfel dieser Reihe bilden die cementirten Eisen- oder Stahlsorten, die im Allgemeinen aus Eisen sind, welches durch directen Contact mit Kohle stark gekohlt ist. Die zweite Reihe bilden die Stahlsorten; sie ist jener parallel, und jedes Glied derselben findet ein Analogon in jener ersten Reihe. Sie beginnt mit dem „ganz weichen Stahle," der schweissbar ist wie Eisen und die Härtung nicht annimmt; kommt zum „weichen Stahle," entsprechend dem körnigen Eisen und dem Puddelstahle und culminirt im „harten Stahle," entsprechend dem cementirten Eisen oder Stahle und dem steyrischen Stahle; dieses letzte Glied ist schlecht schweissbar und lässt sich stets härten. Folgende Zusammenstellung giebt den annähernden Kohlenstoffgehalt in Procenten des Metalles für diese beiden charakteristischen Reihen an:

Kohlenstoffgehalt.			
0—0,15 p. c.	0,15—0,45 p. c.	0,45—0,55 p. c.	0,55—1,50 p. c. u. mehr.
Eisenreihe.			
Ordinäres Eisen.	Feinkorn Eisen.	Stahlartiges Eisen oder Puddelstahl.	Cementeisen oder -Stahl, steyr. Stahl.
Stahlreihe.			
Ganz weicher Stahl.	Weicher Stahl.	Halbweicher Stahl.	Harter Stahl.

In der Natur ist die Scheidung nicht so scharf; die Aufstellung soll nur den Parallelismus beider Reihen darthun, ohne dass man den einzelnen Grenzen eine zu grosse Genauigkeit beizulegen hätte. (Rev. univers. **33**. 27; durch B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 376.)

C. H. Borchert, *Gegossene Nickelplatten.* Seit etwa 3 Jahren hat sich, wie früher schon in Nordamerika, auch bei uns die Aufmerksamkeit auf das galvanische Vernickeln von Metallen, vornehmlich von eisernen Gegenständen, in erhöhtem Maasse zugewendet, und ist damit das Bedürfniss nach grösseren Platten metallischen Nickels für die Anoden der galvanischen Nickelsalzbäder gewachsen. Die ausserordentliche Strengflüssigkeit des reinen Nickelmetalles war bisher ein grosses Hinderniss für den Guss grösserer Platten. Jetzt ist es BORCHERT gelungen, Nickel in Platten bis zu 45 Cmtr. Länge, 38 Cmtr. Breite

und 4 Mmtr. Stärke zu giessen. Das hierzu verwendete Nickel, sächsisches Würfelnickel von 98—99 p. c. Gehalt, wird in Tiegeln im einfachen Gelbgiesserofen bei Coaksfeuer geschmolzen. Das Schmelzen selbst erfordert eine beständige peinliche Aufmerksamkeit; das Metall ist nach mindestens 6 stündiger Feuerung im Flusse. Sobald das Nickel fliesst, muss es ohne Säumen in die Sandformen gegossen werden, da, sobald das Feuer kleiner wird, ein Wiedererstarren des Nickels zu einem compacten Klumpen ein erneutes Flüssigwerden im einfachen Schmelzofen unmöglich macht. Die derzeitig hohen Nickelpreise sind Veranlassung, dass das Pfund des gegossenen Nickels von genannter Firma zur Zeit nicht unter 8 Thlr. abgegeben werden kann. (Polyt. Notizbl. **28.** 336.)

Rich. Jacobsen, *Lichtdruck ohne Anwendung einer Presse.* Man verfertigt auf einer Glasscheibe ein Kohlebild nach bekannter Manier und umgiebt das Bild mit einem Holzrahmen, der sich genau der Glasscheibe anschliesst. Hierauf giesst man in den Rahmen eine nicht zu warme Masse, bestehend aus 1 Thl. Gelatine, 1 Thl. arabischem Gummi und 2 Thln. Glycerin. Dieselbe muss die Eigenschaften der bekannten Buchdruckerwalzenmasse besitzen. Ist diese Masse in dem Rahmen erstarrt, so entfernt man letzteren vorsichtig mit einem Messer von derselben und kehrt ebenso vorsichtig die Gelatineplatte, welche sich mit dem Kohlebilde verbunden, um. Zum Drucke, resp. Einschwärzen des Bildes bedient man sich einer aussen mattgeschliffenen Glaswalze, und geschieht das Einschwärzen am besten auf einer gleichen elastischen Unterlage, wie die erwähnte Buchdruckerwalzenmasse. Die Druckerschwärze, welche sehr consistent sein muss, löst man zur leichteren Vertheilung zuvor in Terpentinöl oder Benzol auf und giesst von dieser Lösung ohne Zufügung von Firniss auf die Platte und vertheilt dieselbe mit der Glaswalze. Hierauf schwärzt man die Platte ein, legt einen nicht coagulirten Eiweissbogen von entsprechender Grösse auf das eingeschwärzte Kohlebild, streicht mit einem Gummistreicher sanft über den Bogen und zieht denselben von der Platte ab. Das Eiweisspapier, welches durch das Aufliegen Feuchtigkeit aufnimmt, darf nicht zu lange auf der Platte liegen bleiben, weil sich sonst die Eiweissschicht ablöst und die Platte verunreinigt. Eine Anfeuchtung der Platte mit Wasser ist nicht nöthig, da die Platte hinreichend Feuchtigkeit besitzt, um einige Dutzend Bilder abdrucken lassen zu können. Natürlich erschöpft sie sich zuletzt, ist aber hygroskopisch genug, Feuchtigkeit in einigen Stunden aus der Luft aufzunehmen, so dass man dann wieder zu drucken vermag. Während bei den anderen Lichtdruckverfahren das Bild tief liegt und die Schwärze gewissermaassen eingedrückt wird, hat diese Methode den Vortheil, dass ein erhabenes Relief gebildet und somit der Druck erleichtert wird. Nach diesem Verfahren lassen sich ferner auch runde Gegenstände, wie Flaschen, Vasen etc. bedrucken, vielleicht auch mit Farben, die eingebrannt werden können. (Pol. Notizbl. **28.** 331.)

Ferd. Springmühl, Die *Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilinblaues.* In Betreff der natürlichen Beimengungen des Anilinblaues sowohl als auch absichtlicher Verfälschungen bezieht sich Vf. auf das, was er in seiner Abhandlung über die Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilinviolets (C.-Bl. 1873. 207 und 220) eingehender besprochen hat, da zur Darstellung des Blaues dieselben Präparate, dieselben Apparate gebraucht und gleiche Operationen ausgeführt werden, wie dies beim Violet der Fall. Das dem Phenylviolet correspondirende Blau ist nur ein weiter substituirtes Rosanilin, wird also durch längere Einwirkung auf dieselbe Weise erhalten; das Aethyl oder Methylblau ist ebenfalls ein weiter substituirtes Rosanilin, kurz, man würde statt der violetten Farbstoffe blaue erhalten haben, wenn man die Operation im Digestor nicht früh unterbrochen hätte. Es können also alle natürlichen Beimischungen, welche den Violets eigen sind, auch in Blau vorkommen; man wird bei sehr vielen Proben im Marsh'schen Apparate Arsenspiegel bekommen, bei den wasserlöslichen Blaus bleibt meist ein Rückstand von schwefelsaurem Natron beim Verbrennen derselben. Viele blaue, im Handel vorkommende Anilinfarben zeichnen sich jedoch durch eine auffallende Reinheit aus, durch einen wunderbaren Glanz, wenn sie auf der Faser befestigt sind, so dass man sieht, welche grosse Sorgfalt auf ihre Reinigung verwendet worden ist. Der Preis ist dem entsprechend, so dass z. B. mehrere Fabrikanten Anilinblaues von 90—100 Thalern das Kilogramm auf ihren Preislisten verzeichnet haben. Die gewöhnlichen Sorten von Anilinblau sind in den verschiedensten Nüancen in der Praxis im Gebrauch und tragen die natürlichen Verunreinigungen des Violet. Vf. hat 114 Proben verschiedener blauer Anilinfarben untersucht und auffallender Weise keine absichtliche Verfälschung vorgefunden. Nichts desto weniger mögen Verfälschungen vorkommen und man fahnde besonders auf Zucker, da dieser im Blau sehr gut verdeckt wird; im Uebrigen verfährt man nach den von dem Vf. bei Violet angegebenen Methoden. Im Handel kommt eine überaus grosse Anzahl verschiedener Sorten von Anilin-Blau vor, welche sich sowohl durch ihre Nüance, als auch durch die Art ihrer Fabrication von einander unterscheiden und die mannigfachsten Namen tragen. Einige werden nach ihrem Tone benannt, wie Rothblau, Grünblau, Reinblau etc.; andere nach ihrem Erfinder, wie Nicholsonblau, Wolffsblau; andere wieder mit beliebigen patriotischen oder nicht patriotischen Namen, wie Germaniablau, Bleu de Mulhouse, Lichtblau,

Echtblau, Nachtblau etc. Das sog. Bleu de Mulhouse ist auf eine von der gewöhnlichen Violetbereitung abweichende Art dargestellt, es enthält meist etwas Natron, wie dem Vf. drei Proben von diesem Blau beweisen. Von dem zur Fabrication nach der Angabe der Erfinder G. Schäffer u. Gros-Renand angewandten Gummilacke konnte der Vf. von dem Bleu de Mulhouse nichts vorfinden. Das Toluidinblau Tritoluylrosanilin hat er im Handel nirgends gefunden. (Must.-Z. **22**. 322).

Ferd. Springmühl, Die *Verunreinigungen und Verfälschungen des Anilingelb und Orange.* Das Anilingelb und Orange sind Farben, die keine bestimmten chemischen Verbindungen repräsentiren, sondern vielmehr meist Gemische verschiedener gelber und rother Farbstoffe sind. Die Theerproducte liefern die mannigfaltigsten gelben Farbstoffe, die oft in ihrer Anwendung und Aussehen ziemlich gleich, ihrer Zusammensetzung nach jedoch sehr verschiedene Producte sind. Wir kennen gelbe Farbstoffe aus Phenylsäure, aus Anilin, aus Naphtalin und aus Anthracen und im Allgemeinen ist man mit ihrer Benennung nicht sehr wählerisch und legt ihnen gewissermassen den generellen Namen Anilingelb bei.

Die Proben, welche der Vf. unter dem Namen Anilingelb erhielt, sind demnach auch sehr mannigfaltige Producte, so dass er eigentlich jede Probe einzeln beschreiben müsste. Man verkauft Naphtalingelb unter dem Namen Anilingelb, Nitrophenylsäure in gleicher Weise, ja einige Proben sind weiter nichts, als gepulverte Pikrinsäure, andere wieder ein Gemisch von pikrinsauren Salzen, Naphtalingelb etc. Der Orange geht es nicht besser. Hier finden wir das Chrysanilin, $\text{Θ}_{20}H_{17}N_3$, aus den Nebenproducten des Fuchsins gewonnen, an Salzsäure gebunden, ferner Gemische von Anilingelb, Naphtalingelb etc. mit Fuchsin, dann das trinitrokresylsaure Ammoniak und andere, alle als Anilinorange, manchmal auch mit anderen wenig bezeichnenden Namen belegt (Victoria-Orange, Xanthalin).

Das Anilingelb liegt dem Vf. in 8 Proben vor, 4 davon sind das sog. Naphtalingelb. Die übrigen 4 Proben sind sämmtlich, sowohl in Betreff ihrer Löslichkeit, als auch der damit zu erzielenden Nüance, verschieden. Es wurde sehr bald als gepulverte Pikrinsäure ohne jedwede Beimengung recognoscirt, mit Ausnahme der gewöhnlichen Verunreinigungen. Eine zweite Probe löste sich in neutralem Wasser nur wenig, ging durch Säure jedoch leicht in Lösung und wurde durch Kali oder Natron wieder gefällt. Sie enthielt eine geringe Menge Antimon, so dass Vf. die von Schiff dargestellte Anilinverbindung vermuthete (Ann. Chem. Pharm. **117**. 345). Er hatte jedoch offenbar keinen reinen Körper vor sich, denn durch heisses Wasser ging ein Theil in Lösung, welcher durch Kali nicht gefällt wurde. Pikrinsäure war in dieser Probe nicht vorhanden. In einer französischen Probe fand er Jod und schwefels. Natron in nicht bedeutender Menge, der Farbstoff war wasserlöslich und wurde durch starke Säuren schwach roth, er enthielt neben einem anderen, wahrscheinlich aus den Rückständen der Jodvioletfabrication bereiteten Farbstoffe, Nitrophenylsäure, welche in hellgelben Nadeln aus der concentrirten Lösung herauskrystallisirte. Von einer Verfälschung des Anilingelb durch andere Farbstoffe kann bei unseren Handelsproducten, unter denen kaum eines einen annähernd reinen Körper repräsentirt, wohl nicht die Rede sein, absichtliche Verfälschungen, Zucker etc., hat Vf. nicht vorgefunden; die Hauptaufgabe ist wohl stets die Nachweisung von Pikrinsäure, da diese, der billigste der gelben Farbstoffe, in sofern den Werth des betreffenden Farbmateriales herabzudrücken im Stande ist. Der Kenner der Nüancen, welche durch Naphtalingelb, Anilingelb, Pikrinsäure auf der Faser erzeugt werden, wird an dieser sofort aufs Deutlichste die Pikrinsäure und selbst verhältnissmässig geringe Mengen Pikrinsäure erkennen, auf chemischem Wege ist dieselbe jedoch bekanntlich eben so leicht nachweisbar. Man behandle nur mit Cyankalium, um die charakteristische Isopurpursäure zu erhalten. Sind nur geringe Mengen vorhanden, so kann man auch mit Chlorkalk die bekannte Probe auf Chloropikrin machen, welches an seinem sehr starken Geruche äusserst leicht erkannt wird.

Die Anilinorange, oder welchen Namen auch der gelbrothe, im Handel vorkommende Körper trägt, ist, wie das Anilingelb, keine bestimmte Farbe, sondern man findet auch hier sehr verschiedene Producte, theils Gemische von Gelb und Roth, theils wirklich orangefarbige Fabricationsproducte. Vor allen ist das Chrysanilin, von welchem der Vf. 3 Proben hat, zu erwähnen, es trägt meist den Namen Anilinorange und wird neben dem Fuchsin und zwar meist aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation gewonnen. A. W. Hofmann untersuchte das Chrysanilin und gab ihm die Formel $\text{Θ}_{20}H_{17}N_3$, er stellte auch die Substitutionsproducte Trimethyl-Chrysanilin und Triäthyl-Chrysanilin und andere dar. Das Chrysanilin des Handels ist jedoch nicht rein und oft mit Fuchsin verunreinigt, wenn man das eine Verunreinigung nennen darf. Der Consument begehrt nämlich oftmals in das Rothe spielende Nüancen und der Fabrikant sieht sich genöthigt, einen rothen Farbstoff zuzusetzen, oder die Entfernung des Fuchsins aus der Mutterlauge nicht ganz zu bewerkstelligen. Man erkennt ziemlich leicht einen grösseren oder geringeren Fuchsingehalt, kann sich jedoch von der vollkommenen Reinheit des Chrysanilins nur durch die Elementaranalyse überzeugen. Die Proben von Chrysanilinorange enthalten sämmtlich Arsen, eine in nicht unbedeutender Menge (8%), so dass es bei Verwendung dieses Farbstoffes zum

Holz-, Liqueur- etc. Färben nothwendig erscheint, die Menge des Arsens zu constatiren. Es geschieht dies in derselben Weise, wie beim Fuchsin angegeben ist. Der unverbrennliche Rückstand in der Chrysanilinorange ist meist nicht bedeutend, in der Probe, welche 8% Arsen enthielt, betrug er 12,5% in den übrigen Proben nicht über 5%. Um zu erfahren, an welche Säure das Chrysanilin des Handels gebunden ist, verfährt man, wie beim Rosanilin angegeben wurde; meist hat man das salzsaure Salz vor sich.

Auch in den orangefarbigen Theerproducten kommt Pikrinsäure vor, theils, um aus einem röthlichen Farbstoffe einen mehr gelblichen Ton zu erhalten, theils der grösseren Billigkeit wegen. Die Pikrinsäure ist den Orange-Anilinfarben nicht zuträglich, man kann sagen, dass sie das Feuer des reinen Farbstoffes mindert und oft als schädliche Beimengung angesehen werden muss. Die von den Fabrikanten als Victoria-Orange auf den Markt gebrachte Farbe wird auch oft als Anilinorange ausgegeben, obgleich sie eine Naphtalinfarbe ist. E. von Sammabuga giebt an, dass das trinitrokresylsaure Ammoniak im Handel als Victoria-Orange vorkomme. Diejenigen orangefarbigen Producte, welche blos Gemische von Gelb und Roth sind, lassen sich an dem Aussehen des Pulvers leicht erkennen, in der Regel aber sofort bei der Behandlung mit kaltem Wasser, wobei der Unterschied zwischen der Löslichkeit der beiden Componenten den sichersten Aufschluss giebt. Gemische von Pikrinsäure mit Roth sind wohl wenig im Gebrauche, da die zu erzielende Farbe den Anforderungen an ein gutes Orange nicht entspricht. Dagegen sind Mischungen von Naphtalingelb und Fuchsin nicht selten, dem Vf. selbst liegt eine derartige Probe vor, in welcher man schon mit der Lupe die einzelnen Bestandtheile erkennen kann. Versetzt man die heisse Lösung des Farbstoffes mit Tannin, so kann man eine Trennung der beiden Körper vornehmen. Fuchsin ist jedoch nur in sehr geringer Menge angewandt und die Hauptmasse ist Naphtalingelb. (Muster-Ztg. **22**. 282. 292).

Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen und aus Kleie, sowie aus Lignose,

von

William Thorn.

(Schluss.)

II.

Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Kleie.

Die Angaben von Possoz (Wagner's Jahresber. 1858. 119), durch Erhitzen von Kleie (Weizenkleie), mit Kalihydrat 150 Oxalsäure, auf 100 verwendete Kleie berechnet, erhalten zu haben, schienen dem Vf. bei Weitem zu hoch u. veranlassten ihn hierüber Versuche anzustellen.

Die Versuche wurden in derselben Weise, wie früher bei Anwendung von Holz angegeben, ausgeführt. Es wurden pro Versuch 50 Grm. Kleie (mit 15 p. c. hygroskopischem Wasser) und 100 Grm. Alkalihydrat angewendet und folgende Resultate erhalten.

Verhältniss von KOH zu NaOH	Temperatur-Grade C.	Zahl der Versuche	Procent Oxalsäure auf 100 Kleie ber.	
30:70	190	2	18,56	in dickerer Schichte geschmolzen
100:0	185	1	27,76	
„	200	1	40,00	
„	220	2	61,60	
„	245	4	79,47	
„	245	3	82,10	in dünner Schichte erhitzt.
„	240—270	1	71,08	
40:60	240	2	79,80	

Man erhält eine weisse oder nur schwachgelb gefärbte Masse, aus welcher durch Auflösen, Concentration und Krystallisation reineres oxalsaures Natron ausgeschieden wird als wenn Holz angewendet wurde, dadurch bedingt, dass die Lauge nicht so viele Humuskörper enthält und deshalb das ausgeschiedene Salz leichter von der Mutterlauge getrennt werden kann. Bei der nachherigen Umsetzung des oxalsauren Natrons mit Schwefelsäure erhält man eine weniger dunkel gefärbte Oxalsäurelauge und deshalb bei der ersten Krystallisation schon reinere Oxalsäure.

In Bezug auf Ausbeute hat nach Vfs. Versuchen Kleie vor dem Holze nichts voraus, abgesehen davon, dass dieselbe ein ziemlich kostspieliges Rohmaterial ist; in Süddeutschland kostet Weizen- oder Dinkelkleie 2 fl. 48 kr. pro Ctr. und ist auch in Quantitäten von 100 Ctrn. nicht leicht billiger zu erhalten.

Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an Oxalsäure. — Zu diesen Versuchen wurden 250 Grm Holz, resp. 250 Grm. Kleie, mit 200 Grm. Kalihydrat u. 300 Grm. Natronhydrat auf eiserner Platte in dünner Schichte erhitzt und als Durchschnitt von je zwei Versuchen folgende Resultate erhalten.

Temperatur Grade C.	Procent Oxals. berechnet auf		Proc. Oxalsäure in der Masse bei	
	Kleie	Holz	Kleie	Holz
120	10,14	5,00	5,56	1,15
140	15,13	10,11	8,56	2,60
160	25,64	19,00	9,26	4,82
180	40,00	39,10	15,62	13,24
200	46,15	47,50	18,74	17,14
220	66,16	67,00	22,05	21,00
240	80,65	81,80	24,09	25,01

Hiernach ist die Ausbeute an Oxalsäure unter 180° bei Anwendung von Kleie bedeutend höher als bei Anwendung von Holz, über 180° ist diese Differenz weit geringer und geht bei 240° p. c. so ziemlich auf 0 herab.

III.

Darstellung von Lignose und Bildung von Oxalsäure durch Erhitzen von Lignose mit Natronhydrat.

Die Holzfaser enthält hauptsächlich zwei verschiedene Substanzen, die eigentliche Cellulose und die zwischen den einzelnen Zellen liegende inkrustirende Substanz. Die Menge der letzteren ist bei Kernholz, namentlich altem Holze, weit grösser als bei jungem Holze und dem Splint.

Zur Fabrication von Papierzeug wurde früher empfohlen (Payen in den Comptes rendus t. LXIV. 1167), die Holzfaser zuerst mit verdünnter Salzsäure zu behandeln. Durch Kochen oder Erhitzen mit verdünnter Salzsäure werden hauptsächlich die festen Zellen gelockert, die inkrustirende Substanz gelöst und in Traubenzucker übergeführt, während eine reinere Faser (Fasercellulose oder Lignose) zurückbleibt, welche von Alkalien leichter angegriffen und gelöst wird.

Da beabsichtigt wurde, mit der Präparirung der Holzfaser die Gewinnung von Traubenzucker, resp. Alkohol zu verbinden, war zunächst das Verhältniss von Holz und Salzsäure und die passendste Concentration der letzteren festzustellen, um mit dem Minimum von Salzsäure das Maximum von Zucker zu erhalten.

Zu diesem Zwecke stellte Vf. folgende Versuche an:

1. 200 Grm. Sägespäne (Tannenholz mit 15 p. c. hygroskopischem Wasser) wurden mit 2 Liter Salzsäure von 5° B. = 1,040 spec. Gew., entsprechend 162,2 Grm. HCl, 1—2 Stunden gekocht. Die Sägespäne, welche hierdurch eine braunrothe

Farbe angenommen hatten, wurden bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, die Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisirt, mit Bleiacetat versetzt und filtrirt. Nach Bestimmung mit Fehling'scher Kupferlösung ergaben sich 18,12 p. c. Traubenzucker (Glykose) auf die angewandte Holzmenge berechnet. Die bei 100° getrocknete Lignose von graubrauner Farbe wog 129 Grm., entsprechend 64,50 p. c. des angewandten Holzes. Erdmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1867) giebt für Lignose die Formel $C_{18}H_{26}O_{11}$ an und erhielt 60—65 p. c. Lignose; derselbe stellt für die Zersetzung der Cellulose folgende Formel auf:

$$C_{30}H_{46}O_{21} + 2H_2O = C_{18}H_{26}O_{11} + 2C_6H_{12}O_6,$$

wonach aus reiner Cellulose 56,33 p. c. Lignose erhalten würden.

2. 100 Grm. Sägespäne mit 1 Lit. Salzsäure von 10° B. = 1,075 spec. Gew., entsprechend 150 Grm. HCl, in derselben Weise behandelt, gaben 25 p. c. Glykose und 51,60 Lignose.

Die Farbe der Lignose glich in nassem Zustande der von faulem Eichenholze, trocken war dieselbe rothbraun. Beim schliesslichen Auswaschen der Lignose mit sehr verdünnter Sodalösung war die abfliessende Flüssigkeit stark braun gefärbt, was bei gewöhnlicher Holzfaser nicht eintrat.

Indem die Sodalösung in die einzelnen mit Salzsäure getränkten Zellen eindringt, wirkt die entwickelte Kohlensäure zerreissend auf die Faser, wodurch vielleicht zweckmässig die Holzfaser für die weitere Bearbeitung vorbereitet werden könnte.

3. 180 Grm. Sägespäne mit 800 C.-C. Salzsäure von 6,5° B. = 1,048 spec. Gew., entsprechend 76,8 Grm. HCl, mehrere Stunden gekocht, gaben 20,83 p. c. Glykose und 62,22 p. c. Lignose.

Mit feinen Eichenholzsägespänen (6,5 p. c. Wassergehalt) gaben zwei Versuche:

Proc. Glykose.	Proc. Lignose.
13,22	62,75
15,43	66,11

Die Bildung von Glykose war nach den drei Versuchen mit Tannenholz folgende:

	Menge HCl auf 100 Holz berechnet	Proc. Glykose auf 100 Holz berechnet	Proc. Glykose auf 100 HCl berechnet
1.	81,10	18,12	22,37
2.	150,00	25,00	16,66
3.	42,60	20,83	48,89

Nach einer Notiz im Engineer vom 29. Nov. 1872 (aus dem Scientific American) soll das Verhältniss 3. in Amerika in Anwendung sein und soll man, nachdem die saure Zuckerlösung mit Kalk bis auf 1/2° des Lüdersdorff'schen Säure-Aräometers neutralisirt worden ist, nach 24stündiger Gährung, durch Destillation der Masse aus 9 Ctr. Sägespänen 26,5 Lit. 50procent. Alkohol frei von jeglichem Terpentingeruche und vorzüglichem Geschmacke erhalten.

Oxalsäurebildung durch Erhitzen von Lignose mit Natronhydrat. Bei der Einwirkung von Natronhydrat auf Lignose ist die Masse dunkler gefärbt; die Schmelzen sind dünnflüssiger als bei Anwendung von Holz und haben dieselben mehr Aehnlichkeit mit den Producten, bei welchen ein Gemenge von KOH u. NaOH benutzt wurde.

Dies erklärt sich dadurch, dass nach Bachet und Machard (Zeitschr. des Ver. deutscher Ingenieure, 1869. 204) durch die Behandlung mit Salzsäure die den Einschlag der inkrustirenden Substanz bildende, weniger dichte schwammige Cellulose aufgelöst, die Menge der inkrustirenden Substanz hierdurch in der rückständigen Masse vermehrt u. die von der schwammigen Cellulose befreite Inkrustationssubstanz in Folge hiervon in Alkalien leichter löslich wird.

Die Versuche, zu welchen je 100 Grm. Natronhydrat verwendet wurden, gaben folgende Resultate:

Lignose äquivalent 50 Grm. Holz	Temperatur-Grade C.	Zahl der Versuche	Oxalsäure per 100 Lignose	Proc. Oxalsäure per 100 Holz	
32,7	190	2	23,67	15,39	in dickerer Schichte geschmolzen
25,8	"	3	20,79	10,37	
31,1	"	2	22,16	14,09	
31,4	"	1	26,40	16,58	
31,1	240	2	47,66	29,64	
31,4	205	3	31,03	22,58	in dünner Schichte erhitzt
31,4	240	2	49,36	31,00	

Nach diesen Versuchen war die Ausbeute an Oxalsäure bei Anwendung von Lignose nicht grösser, als wenn gewöhnliche Sägespäne genommen wurden, wie Vf. erwartet hatte, sondern es stellte sich sogar die Ausbeute ca. 33—38 p. c. niedriger, als wenn Natronhydrat und Holz angewandt wurde. Es darf hiernach angenommen werden, dass hauptsächlich die schwammige Cellulose mehr zur Bildung von Oxals. beiträgt, als die nach der Behandlung mit Salzs. zurückbleibende, an inkrustirender Substanz reichere und in Alkalien leichter lösliche Lignose. (Pol. Journ. **210**. 24.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Karakin, von W. Skey. Vf. hat die bittere giftige Substanz des Kernes der Karakabeere, welche von einem in Neuseeland einheimischen Baume stammt, isolirt. Die Kerne wurden zerstampft und zwei Tage lang mit successiven Portionen kalten Wassers ausgezogen, bis das bleibende Mehl allen bittern Geschmack verloren hatte. Der Auszug ward dann angesäuert mit ein wenig Essigsäure, um Caseïn und Emulsin fortzuschaffen, filtrirt, und das Filtrat mit Thierkohle geschüttelt, bis der bittere Geschmack verschwunden war. Die Kohle wird dann mit kochendem Alkohol ausgezogen und dieser Auszug an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, wo dann nach zwei oder drei Tagen schöne, in Strahlen gruppirte Krystalle aus der Lösung anschiessen. Die so separirte Substanz, vom Vf. „Karakin" genannt, schmeckt sehr bitter, zeigt einen weissen Perlenglanz, ist gegen Lackmus schwach sauer und schmilzt bei 100° Cels. Mit heisser Schwefelsäure färbt sie sich dunkelroth; ist in kaltem Wasser wenig löslich, doch ziemlich leicht in kochendem, sowie auch in Alkohol, Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak und Aetzkali; ganz unlöslich in Aether und Chloroform. Karakin enthält keinen Stickstoff, giebt mit Gerbsäure und mit Jodkaliumquecksilber keinen Niederschlag. Es ist somit kein Alkaloïd. Mit alkalischer Kupfervitriollösung giebt es einen grünen Niederschlag und ist daher in dieser Beziehung dem Digitalin ähnlich. Doch unterscheiden sich die Niederschläge der Beiden dadurch, dass der von Digitalin herrührende beim Erhitzen bis auf etwa 100° unverändert bleibt, während der Karakinniederschlag in solchem Falle das Salz zu Oxydul reducirt. Wird aber Digitalin, bevor man es der Probe mit alkalischer Kupfervitriollösung aussetzt, mit einer Säure behandelt, so reducirt der nachher entstehende Niederschlag beim Erhitzen bis auf ungefähr 150° das Kupfersalz. (Ber. Chem. Ges. **6**. 627.)

Technische Notizen.

Die Chocolade, ihre Verfälschungen und die Mittel, letztere zu erkennen, von A. Chevallier. Die erste Chocolade gelangte von Mexico aus nach Spanien. 1748 in Madrid verkaufte Chocolade enthielt ausser der Cacaomasse mexikanischen Pfeffer, Anis, Rosenblätter, Campecheholz, Canella und bittere Mandeln und war roth gefärbt. Häufig wurde die spanische Chocolade auch mit Orangeblüthenessenz parfümirt. Neben der spanischen waren indische, portugiesische und St. Malo-Chocoladen im Handel geschätzt. In Frankreich übertrug Ludwig XIV. den Debit dieses Fabrikates 1666 Chaillou, einem Officiere aus dem Gefolge seiner legitimen Gemahlin.

Verfälschungen der Chocolade, anfänglich unerhört, kamen in eben dem Maasse, als der Consum des Präparates in erstaunlicher Weise beständig wuchs, immer häufiger vor, und haben gegenwärtig eine kaum glaubliche Ausdehnung erlangt. Andererseits hat aber auch die Chocoladenfabrication, lange Zeit nach mexikanischem Vorbilde in knieender Stellung durch Verreibung der Ingredienzen auf einem Steine oder einem eisernen, bez. bronzenem Mörser geübt, erhebliche Verbesserungen erfahren. Hierher ist in erster Linie die Vertauschung der eisernen mit gläsernen und Porcellangefässen zu rechnen. Man hatte sich nämlich das constante Vorkommen geringer Mengen Eisen in unverfälschter Waare in der Weise zu Nutze gemacht, dass man das Fabrikat, um es schwerer zu machen, mit grösseren oder geringeren Mengen Ocker versetzte. Verwechselungen dergestalt verfälschter, mit in eisernen Schalen zubereiteter Chocolade waren unvermeidlich und gaben nicht selten zur Verdächtigung auch rechtschaffener Fabrikanten Veranlassung.

Die zur Herstellung der Chocolade aus den Cacaobohnen nothwendigen Manipulationen glauben wir hier als bekannt voraussetzen und übergehen zu dürfen. Nicht gering ist indess die Auswahl der Cacaobohnen, von denen die aus Caracas die geschätztesten sind, anzuschlagen, und hat man darauf zu sehen, dass nicht nur ausgesucht gutes, sondern auch sorgfältig transportirtes Material verarbeitet werde. Denn die Cacaobohne nimmt den Geruch anderer gleichzeitig mit ihr importirter Droguen (Tabak, Kaffee, Copaivabalsam etc.) sehr leicht an und die daraus bereitete Chocolade erhält dadurch einen widerlichen Beigeschmack.

Der Nährwerth der Chocolade ist deswegen so bedeutend, weil die Cacaobohne doppelt so vielen Stickstoff als die Getreidearten enthält. Im Widerspruche hiermit wollen Rabuteau und Parville dieselbe den Mitteln, welche, wie Kaffee, Thee, Maté, Coca, Alkohol etc., den Stoffwechsel verlangsamen (sogen. Sparmitteln) hinzurechnen. Die während der Einschliessung von Paris mit der Chocolade gemachten Erfahrungen stempeln dieselbe, wofür sie auch Payen und Boussingault erklärten, zu einem echten Nahrungsmittel.

Was die Verfälschungen der in Frankreich in enormen Mengen consumirten Chocolade betrifft, so beziehen sich diese: 1. auf künstliche Vermehrung des Gewichtes der Chocolade, wozu man (von Defraudationen abgesehen) sich schlechten Cacaos, des Stärkemehles und Mehles, des Mehles von Hülsenfrüchten, des Maises, des Dextrins, der Mandelkleie, des arabischen Gummis, der Mennige, des Ockers, Zinnobers und des Cacaoschalenpulvers bedient. Obgleich die Cacaobohnen an sich Amylum enthalten, giebt ein Infus. verfälschter Chocolade nach Vf. doch nur dann die Jodreaction, wenn Amylum künstlich beigemischt ist. 2. Ersatz des Butyrum Cacao durch andere Pflanzen- und Thierfette. Während reine Cacaobutter bei 24—25° schmilzt, steigt der Schmelzpunkt nach Beimischung heterogener Fette auf 26—28° C. 3. Zumischung von Storax oder Perubalsam zur Chocolade, anstatt der Vanille. 4. Zusatz von Cantharidenpulver in verbrecherischer Absicht. (Willfährigmachen in schlechte Häuser gelockter Mädchen). Vf. führt nur eine einschlägige Beobachtung von Barruel an und gedenkt dieses abscheulichen Zusatzes zu einem Nahrungsmittel mit einer Schüchternheit, als wäre dieselbe in seinem Vaterlande fast unerhört, als wäre es nicht weltbekannt, dass vielleicht nirgends mehr Cantharidenpulver in der erwähnten Weise verbraucht worden ist als in Paris, dem „Gehirne der Welt" (V. Hugo), woselbst schon Ludwig XV. bei den Orgien seines Hirschparkes auch in dieser Hinsicht seinen getreuen Unterthanen voranging. Der Nachweis der Canthariden, bez. des Cantharidins, wird nach Dragendorf's Methode auszuführen sein, abgesehen davon, dass in damit versetzter Chocolade die Loupe und das Mikroskop Partikeln der metallisch grün glänzenden Flügeldecken des gen. Insectes auffinden lassen wird. Endlich ist 5. noch der scheinbaren Verfälschungen zu gedenken. Hierbei sind dann Einsammeln der unreifen Frucht, Gährungsvorgänge, zu langes Rösten der Bohne und Aufbewahrung des Fabrikates in trocknen Magazinen, bei zu hoher Temperatur oder sonst unter Bedingungen, welche zum Verlorengehen des Aroma Anlass geben können, zu rechnen. Caracas-Cacao soll nach Vf. und Payen daran zu erkennen, bez. von Trinidad-, Haiti-, Guana- etc. Cacao zu unterscheiden sein, dass ersterer bei der Extraction mit Alkohol einen gelben Auszug liefert, während die in gleicher Weise bereiteten Auszüge der übrigen Sorten eine saturirt violette Farbe besitzen. (Ann. d'Hygiène et de Méd. légale [2] 37. 241; Arch. Pharm. [3] 2. 559.)

Ueber die Fabrication des Chloralhydrates, von G. Detsényi. Diese Fabrication hat in den letzten Jahren einen so colossalen Aufschwung genommen, dass dadurch der Preis des Fabricates ganz ungewöhnlich niedergedrückt worden ist. Während im Jahre 1869 noch zur Fabrication einiger Kilogrm. reinen Chloralhydrates einige Wochen nöthig waren und das Kilogrm. des Präparates mit 90 Thlr. bezahlt wurde, liefern heute einige Fabriken Deutschlands ununterbrochen täglich bis 250 Kgrm. und der Preis desselben beträgt 3 Thlr. Das Hauptmoment bei der Darstellung ist das Einleiten von Chlor in mindestens 96 procentigen Alkohol. Um 120—150 Pfd. des letzteren zu sättigen ist eine 12—14 tägige Einleitung von Chlor nöthig, nach welcher Zeit sich der Alkohol auf 60—75° erwärmt und eine Dichte von 41° B. besitzt. Hierauf folgt die Reinigung des Rohproductes durch Erwärmen in innen verbleiten kupfernen, mit Rückflusskühler versehenen Blasen unter Zusatz der gleichen Gewichtsmenge englischer Schwefelsäure; hierbei entweicht eine nicht unbeträchtliche Menge Salzsäure, während die condensirten Chlor-

dämpfe zurückfliessen. Nachdem die Salzsäureentwickelung aufgehört hat, destillirt man das freie Chlor ab. Die Flüssigkeit siedet Anfangs bei 95—96°; sobald das Thermometer 100° zeigt, unterbricht man die Destillation, da dann schon alles Chloral übergegangen ist. Das Destillat wird von Neuem rectificirt, in Glaskolben aufgefangen und mit Wasser versetzt, worauf man es dann, je nach Bedarf, zur Krystallisation in eine zum Drittheil mit Chloroform gefüllte Kruke oder in grosse Porcellanschalen schüttet, in welch letzteren es nach 1/2 Stunde zu den besonders in Amerika erlangten Platten erstarrt. Diese werden in kleinere Stücke zerschlagen und in Steingutkruken verpackt in den Handel gebracht. (Pol. J. **209.** 224).

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 49. **Chemisches Central-Blatt.** 3. December 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgang ist $7^1/_3$ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Decharme, *Kältewirkung durch Verdampfen von Schwefelkohlenstoff unter Mitwirkung der Capillarität.* Wenn man ein Stück Fliesspapier von 10—12 Cmtr. Länge und 2—3 Cmtr. Breite zwei-, drei- oder vierfach der Länge nach zusammenfaltet oder auch zusammenrollt und dasselbe mit seinem unteren Ende in Schwefelkohlenstoff, der in einem offenen Gefässe enthalten ist, eintaucht, so steigt letzterer rasch in den Poren des Papieres in die Höhe; nach weniger als einer Minute erreicht er eine Höhe von 7—8 Cmtr. In diesem Augenblicke erscheint auf dem Papiere zuerst an dem oberen Rande der aufgesogenen Flüssigkeit eine gleichmässige Zone, bestehend aus einer Art weissen Reifes, anscheinend in Form von Krystallen. Dieselbe verdankt ihre Entstehung entweder der Condensation des atmosphärischen Wassers oder der Bildung eines Hydrates des Schwefelkohlenstoffes. Ihre Dicke nimmt mehr und mehr zu und zu gleicher Zeit zieht sie sich auch über die unteren Partien des Papieres hinab bis etwa 2 Cmtr. oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Dann scheint das Aufsteigen des Schwefelkohlenstoffes vollständig aufzuhören. Allein obwohl der Schwefelkohlenstoff nicht über die Zone des Reifes hinausgeht, findet doch in dieser selbst eine lebhafte Aspiration Statt, in Folge deren man rasch eine Menge Anfangs kleiner, dann immer grösser werdender Verästelungen von der Oberfläche des Papieres herauswachsen sieht. Diese Verästelungen können in $^1/_2$ Stunde eine Länge von 12—15 Mmtr. erreichen. Sie gewähren ganz den Anblick kleiner mit Reif bedeckter Bäume. Die Erscheinung nimmt dauernd ihren Fortgang, vorausgesetzt, dass man von Zeit zu Zeit den rasch verdunstenden Schwefelkohlenstoff ersetzt. Die Verästelungen schmelzen erst einige Minuten, nachdem sämmtlicher Schwefelkohlenstoff verdunstet ist. Im vollen Sonnenscheine und selbst bei einer Temperatur von 35° geht die Erscheinung kaum langsamer von statten. Sogar wenn man den Schwefelkohlenstoff im Wasserbade vorher auf 60° erhitzt, nimmt die Reifbildung ihren Fortgang. Die Verästelungen, obgleich weniger zahlreich, treten länger als in der Kälte auf. — Um die Temperaturerniedrigung zu messen, welche hierbei auftritt, wickelte Vf. das Quecksilberreservoir eines kleinen Thermometers in Fliesspapier und stellte das Instrument so auf, dass der untere Theil des Papieres in Schwefelkohlenstoff tauchte und zwischen dem Reservoir und dem Flüssigkeitsspiegel etwa 3 Cmtr. Abstand waren. Die Reifschicht bildete sich bald, nahm an Dicke zu und in wenigen Minuten sank dabei das Thermometer von +20 bis —15°. Es genügt schon, die mit Papier umhüllte Quecksilberkugel einmal in Schwefelkohlenstoff zu tauchen, darauf rasch wieder herauszuziehen und einige Male in der Luft herumzuschwingen, um eine Temperaturerniedrigung von +20 bis —12°, ja —16° zu erreichen. Hierbei bemerkt Vf., dass, wenn man das Thermometer ohne Papier in den Schwefelkohlenstoff taucht, die Temperatur unter gleichen Umständen nur etwa bis +5° sinkt. Wenn man einen Streifen Fliesspapier in Schwefelkohlenstoff taucht und rasch wieder herauszieht, so sieht man nach 20—30 Secund. die erwähnte Reifzone sich bilden, dann ungefähr 1 Min. lang an Dicke zunehmen und zu-

letzt wieder schmelzen. Hiermit ist ein Mittel gegeben, augenblicklich, selbst im Sonnenscheine, die Gegenwart des Wasserdampfes in der atmosphärischen Luft nachzuweisen. Bei feuchtem Wetter tritt die Erscheinung rascher ein, der Ansatz ist bedeutender und die Abkühlung stärker. Auch Wasser lässt sich auf diese Weise leicht zum Gefrieren bringen. Wenn man ein Glasröhrchen von der Dicke eines Federkieles, welches ungefähr 2—3 Cmtr. Wasser fasst, mit Fliesspapier umhüllt, in Schwefelkohlenstoff taucht und sogleich wieder herauszieht, so friert das Wasser nach 2 Minuten. War die Luft sehr trocken, so wird mitunter ein zweites Eintauchen nöthig. Nimmt man eine Glasröhre von 1 Cmtr. und mehr Durchmesser, so muss man dieselbe mit Papier umhüllen und den unteren Theil derselben, wie beim Thermometer angegeben, ungefähr 1 Cmtr. tief in Schwefelkohlenstoff tauchen, wobei man das Ganze so einzurichten hat, dass die grösste Abkühlung ungefähr in der Mitte der Höhe der Wassersäule eintritt. Nach etwa $^1/_4$ Stunde kann man auf diese Weise einen schönen Cylinder aus Eis erzeugen. Beschleunigt man die Verdunstung durch Ventilation, so treten die Wirkungen viel rascher und intensiver ein. Vf. beschäftigt sich gegenwärtig mit der Construction eines Apparates, welcher die Condensation des Schwefelkohlenstoffes gestattet, um das Verfahren für die Praxis anwendbar zu machen.

Chloroform giebt ähnliche Resultate, aber weniger leicht wie der Schwefelkohlenstoff; Aether dagegen nicht. Wenn man mit einem schwach vergrössernden Mikroskope die Spitzen der Verästelungen während ihrer Entwickelung beobachtet, so bemerkt man eine Bewegung, welche durchaus keine Aehnlichkeit mit einer Krystallisation hat. Es ist vielmehr, als wenn ein feuchter Teig in Gährung sich befände. Man sieht Bläschen sich erheben, wieder zusammensinken, vermindern, von Neuem aufrichten etc., und dies mitunter so rasch, dass das Auge kaum Zeit hat, den verschiedenen Phasen zu folgen. Die Erscheinung erreicht, wie gesagt, nur mit Erschöpfung der Flüssigkeit ihr Ende. (C. r. **77**. 998.)

E. Pelouze und **P. Audouin**, Ueber die *Condensation dampfförmiger Stoffe aus Gasen*. Gegen die von Colladon erhobenen Prioritätsansprüche (C.-Bl. 1873. 744) machen die Vff. Folgendes geltend: Das Wesentliche ihres Verfahrens bestehe darin, die Condensation von Dämpfen ganz und gar auf trocknem Wege zu erzielen und zwar einfach durch den Stoss der sehr fein vertheilten condensirbaren Substanzen ohne Mitwirkung des Wassers oder irgend welcher anderer Lösungen und ohne abkühlende Flächen. Das Verfahren von Colladon beruht auf ganz anderen Principien. Es ist Nichts als ein mechanisches Waschen, welches auch zur Carburirung von Leuchtgas dienen kann etc. (C. r. **77**. 928.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber den *Einfluss des Condensators auf die Inductionsströme*. (C. r. **77**. 937.)

A. Cazin, Ueber verschiedene Fälle von *Intermittenzen Volta'scher Ströme*. (C. r. **77**. 1095.)

3. Anorganische Chemie.

Ch. Viollette, Ueber die *Reinigung von Wasserstoffgas*. Die Lehrbücher bringen über das aus Zink und verdünnter Säure entwickelte Wasserstoffgas in der Regel die Angabe, dass dasselbe ausser Arsen- und Schwefelwasserstoff auch Kohlenwasserstoffe enthalte. Letztere Angabe wäre in Bezug auf die Frankland'schen Untersuchungen über die Leuchtkraft des comprimirten Wasserstoffes beachtenswerth, da in einem solchen Falle, wenn nicht für die Entfernung der Kohlenwasserstoffe gesorgt wird, das Leuchten wohl von letzteren herrühren könnte; denn wenn auch bei gewöhnlichem Drucke die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen im Wasserstoffe ein Leuchten desselben nicht bedingen mag, so kann dies sehr wohl bei erhöhtem Drucke möglich sein. Vf. hat deshalb diesen Gegenstand einer experimentellen Untersuchung unterworfen. Wasserstoff wurde auf die gewöhnliche Weise aus Zink bereitet und zur Reinigung durch folgende Apparate geleitet: Zuerst durch eine 1 Mtr. lange Röhre mit salpeters. Blei, dann eine solche mit schwefels. Silber, dann durch kaustisches Kali, hierauf durch mit Schwefelsäure imprägnirten Bimsstein, dann durch einen Liebig'schen Kugelapparat mit klarem Barytwasser und zuletzt nochmals durch eine Röhre mit conc. Schwefelsäure. An diese schloss sich ein Verbrennungsrohr von 80 Cmtr. Länge mit rothglühendem Kupferoxyde. Daran war zuerst ein U-Rohr zur Condensation des Wassers, dann ein zweiter Liebig'scher Apparat mit klarem Barytwasser beigefügt, dessen Ausströmungsröhre mit einem in Wasser tauchenden Glasrohre verbunden war. Bei seinen ersten Versuchen zeigte sich hierbei immer eine Trübung des hinter dem Verbrennungsrohre eingeschalteten Barytwassers. Auch war das in dem U-Rohre condensirte Wasser stark sauer. Nach längeren Untersuchungen erkannte Vf. die Ursache dieser Erscheinung in einem Selengehalte des Kupferoxydes, wodurch eine Bildung von seleniger Säure veranlasst wurde, die sich zum Theil mit dem Wasser condensirte und im Barytwasser die Trübung veranlasste. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wurde das Kupferoxyd durch wiederholtes Glühen in einem Luftstrome und Reduciren im Wasserstoffstrome vollständig von Selen befreit und dann der Versuch wiederholt. Nach Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln blieb das Barytwasser vollständig klar, woraus folgt, dass in dem

Wasserstoffe keine Kohlenwasserstoffe enthalten sein konnten. Selbstverständlich verhält sich die Sache anders, wenn man den Wasserstoff aus Eisen bereitet. (C. r. **77**. 940.)

C. M. Raoult, Untersuchungen über die *Absorption des Ammoniaks durch Salzlösungen*. Unter denjenigen Salzlösungen, von denen man annimmt, dass sie durch Ammoniak nicht zersetzt werden, giebt es einige, welche in dem Maasse, wie sie sich mit dem Gase sättigen, die Fähigkeit verlieren, das in ihnen enthaltene Salz vollständig gelöst zu behalten, und es in Folge dessen in Form von ammoniakhaltigen oder ammoniakfreien Krystallen absetzen. Andere wiederum scheiden selbst in conc. Zustande nichts ab u. auf letztere allein beziehen sich die vorliegenden Untersuchungen des Vfs. Die Salzlösungen wurden in der Menge von 50 C.-C. in einen Kolben von der dreifachen Capacität gebracht und derselbe mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen. Durch die eine Oeffnung führt man das Ammoniakgas bis auf den Boden des Gefässes. Die andere war zur Ableitung des nicht absorbirten Gases bestimmt. Durch ein mit Kalistücken gefülltes U-Rohr wurde dann das durch das Ammoniak mit fortgerissene Wasser condensirt. Die Einwirkung des Ammoniaks geschah unter Erwärmung des Kolbens im Wasserbade auf eine bestimmte Temperatur bis zur vollen Sättigung der Flüssigkeit. Die Gewichtsvermehrung des Kolbens und der U-Röhre ergab die Menge des absorbirten Ammoniaks. Die Hauptresultate sind folgende: Für die Absorptionsfähigkeit des Wassers wurden Resultate erhalten, die im Allgemeinen mit den Angaben von Roscoe u. Dittmar (C.-Bl. 1860. 157) übereinstimmen. Der Absorptionscoëfficient einer Kalilösung ist geringer als der des reinen Wassers, und um so geringer, je concentrirter die Lösung ist. Bei 16° und 760 Mmtr. Druck absorbiren 100 C.-C. Wasser 60 Grm. Ammoniak, während 100 C.-C. einer 24,25 proc. Kalilösung nur 30 Grm. absorbiren. Das gleiche Volumen einer gesättigten Kalilauge löst nur 1 Grm. Ammoniak. Natronlösung zeigt das gleiche Verhalten. Lösungen von salpeters. Natron und salpeters. Ammoniak absorbiren genau so viel Gas als Wasser. Beachtenswerth ist, dass während die Lösungen dieser beiden Salze sich dem Ammoniak gegenüber ganz gleich verhalten, doch die Salze im trocknen Zustande ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen; denn während das trockne Natriumnitrat kein Ammoniak absorbirt, nimmt das Ammoniumnitrat davon sehr beträchtliche Mengen auf (vergl. C.-Bl. 1873. 465). Eine Lösung von salpeters. Kali absorbirt mehr Ammoniak als Wasser. Hieraus könnte man schliessen, dass das Ammoniak auf das gelöste Salz eine zersetzende Wirkung ausübe, oder dass es mit ihm eine bestimmte Verbindung eingehe; das Experiment aber beweist das Gegentheil. Denn der durch freiwillige Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Rückstand ist ammoniakfrei und überdies gehorcht die Absorption des Ammoniaks unter verschiedenem Drucke fast genau dem Dalton'schen Gesetze und giebt auch die gleiche Wärmeentwickelung wie die Absorption durch Wasser. Was den Einfluss des Concentrationsgrades der Flüssigkeit betrifft, so leitet Vf. aus seinen Versuchen folgendes Gesetz ab: Die Differenz zwischen dem Löslichkeitscoëfficienten des Ammoniaks in Wasser und in mehr oder weniger conc. Lösungen eines und desselben Salzes ist proportional dem Gewichte des in einem bestimmten Volumen enthaltenen Salzes. Dieses Gesetz kann für sehr concentrirte Lösungen gewisser Körper Ausnahmen erleiden, z. B. für die Hydrate des Kalis und Natrons, aber es gilt für alle diejenigen, deren Siedepunkt 110° nicht übersteigt. (C. r. **77**. 1078.)

4. Organische Chemie.

R. Preibisch, Ueber *Nitrocarbol*. V. Meyer hat kürzlich (C.-Bl. 1873. 727) über das Verhalten des von ihm entdeckten Nitroäthans gegen Schwefelsäure Mittheilungen gemacht. Dies veranlasst den Vf., schon jetzt zu berichten, dass er während des letzten Sommers in Kolbe's Laboratorium mit dem homologen Nitrocarbol eine Reihe von Versuchen angestellt hat, deren Ergebnisse er in Kurzem ausführlich veröffentlichen wird. Als ein bemerkenswerthes Resultat erachtet er die Beobachtung über die Veränderung, welche das Nitrocarbol durch Schwefelsäure erfährt. Der Process verläuft sehr glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,\Theta H_3N\Theta_2 + H_2S\Theta_4 = 2\Theta\Theta + SN_2H_8\Theta_6,$$

d. h. 2 Moleküle Nitrocarbol vereinigen sich mit einem Molekül Schwefelsäurehydrat, unter Ausgabe allen Kohlenstoffes als Kohlenoxyd zu der Verbindung $SN_2H_8\Theta_6$, welche nicht nur die Zusammensetzung des schwefels. Hydroxylammons, $(S\Theta_2)^{\Theta(H_3H\Theta)N}_{\Theta(H_3H\Theta)N}$ hat, sondern auch in allen Eigenschaften damit übereinstimmt. (J. pr. Chem. [N. F.] **7**. 480.)

J. A. Le Bel, *Verfahren zur Darstellung von activem Amylalkohol*. Pasteur erhielt, als er amylschwefels. Baryt, aus käuflichem Amylalkohol dargestellt, einer Reihe von fractionirten Krystallisationen unterwarf, zwei Sulphosalze, deren Zersetzung einen inactiven, bei 29° siedenden, u. einen activen Amylalkohol gab, welch letzterer für eine Flüssigkeitsschicht von 50 Cmtr. ungefähr ein Drehungsvermögen von 20° besass. Dieser letztere Alkohol ist bis jetzt weniger studirt wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung. Er siedet nach Pasteur bei 27—28°. Er verliert sein Rotationsvermögen, wenn man ihn mehrmals über Kali destillirt. Erlenmayer hat inzwischen festgestellt, dass der Valeriansäureamyl-

äther, der Rückstand von der Darstellung der Valeriansäure, einen activen Alkohol enthält, der dem Pasteur'schen gleicht. Indem Vf. einen Weg zur Darstellung dieses Alkoholes aufsuchte, hatte er Gelegenheit, die Ursache der Anomalie zu studiren, welche darin liegt, dass das Amylchlorür links dreht, während das Amyljodür und -bromür rechtsdrehend sind. Da man schwer annehmen kann, dass diese drei Körper, wenn sie aus einer gleichen Anzahl in gleicher Weise gruppirten Atomen bestehen, ein umgekehrtes Drehungsvermögen besitzen, so liegt die Vermuthung nahe, dass dieser Unterschied in der verschiedenen Darstellungsweise der Aether beruhen möge. In der That werden das Bromür und Jodür durch Brom-, resp. Jodphosphor erhalten, während das Chlorür in der Regel durch Destillation von Amylalkohol mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt wird. Vf. hat beobachtet, dass dieses Chlorür, wenn es so bereitet wird, ein wenig Amylalkohol enthält; denn wenn man es in einem geschlossenen Gefässe mit festem Kali erhitzt, so bildet sich ein wenig Kaliumamylat, welches, auf das Amylchlorür einwirkend, Chlorkalium und Amyläther giebt. Nimmt man hierzu gleiche Aequivalente Amylchlorür und Amylalkohol, so kann man den Amyläther eben so leicht gewinnen als unter Anwendung des Jodürs. Um das Amylchlorür von dem beigemengten Amylalkohol zu reinigen, erhitzte Vf. es auf 110°, nachdem er es vorher mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt hatte; darauf wurde es neutralisirt und getrocknet. In diesem Zustande ist sein Drehungsvermögen fast gleich 0, während die Substanz vor der Reinigung schwach links drehte. Diese Aenderung ist offenbar dadurch bewirkt, dass der Amylalkohol theilweise entfernt war; um auch noch die letzten Spuren zu entfernen, verfuhr man folgendermaassen: Man schüttelte mit Schwefelsäure, welche, sich mit dem Alkohol verbindend, das Amylchlorür aufschwimmen liess; hierauf wurde mit Phosphorchlorid behandelt, wodurch der noch vorhandene Amylalkohol in Amylchlorür umgewandelt wurde. Das Gemenge dieser beiden Chlorüre ist activer als das nach der ersten Methode isolirte, woraus folgt, dass das aus dem Alkohol erhaltene Chlorür selbst activer ist und dass demnach der Alkohol, aus dem es entstanden ist, ebenfalls activ sein muss. Die Rechnung zeigt, dass man in dem unreinen Chlorüre ungefähr $^1/_{10}$ gewöhnlichen Alkohol annehmen muss, wenn durch die Transformation desselben die beobachtete Umänderung des Rotationsvermögens bewirkt werden soll; da eine solche Menge in dem sorgfältig gereinigten Chlorüre nicht vorhanden sein konnte, so müssen der Alkohol und sein Chlorür nothwendig activer sein. Es erübrigt daher, den nicht umgewandelten Alkohol zu isoliren und direct auf sein Rotationsvermögen zu prüfen.

Zur Darstellung des Chlorüres wandte Vf. ausschliesslich Chlorwasserstoffg a s an und vollendete die Reaction in einem Apparate mit Rückflusskühler; von Zeit zu Zeit destillirte man das bei 120° Siedende ab, worin Amylchlorür, Amylalkohol, Wasser u. überschüssiges Chlorwasserstoffgas enthalten war. Letzteres wurde zum grösseren Theile durch eine zweite Destillation entfernt; darauf sättigte man mit überschüssigem kohlens. Kali, decantirte die ölige den Alkohol und das Chlorür enthaltende Schicht, trocknete u. trennte beide Substanzen durch Fractioniren, wobei der Alkohol im Rückstande blieb. Sobald nur noch eine kleine Menge von Alkohol vorhanden ist, erweist es sich als vortheilhaft, in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure zu sättigen und die Reaction im Wasserbade in grossen zugeschmolzenen Ballons zu vollenden. Zu diesen Versuchen wurde käuflicher Amylalkohol angewendet, welcher durch Destillation grösstentheils von seinen Verunreinigungen befreit worden war und ein Drehungsvermögen von 1°58' besass. Nachdem ungefähr $^9/_{10}$ der ursprünglichen Masse in Chlorür umgewandelt waren, hatte man einen Alkohol, der 4°32' (für 10 Cmtr. bei gelbem Lichte) drehte. Bei der letzten Operation vermehrte sich das Drehungsvermögen noch um 20'. Dies zeigt, dass, obgleich viel Alkohol sich in Chlorür umwandelt, doch ein bedeutend activerer Alkohol erhalten wird, wenn man die gleiche Behandlung öfter fortsetzt. Das Drehungsvermögen des so erhaltenen Alkoholes beträgt 22°30' für 50 Cmtr., während der von Pasteur ungefähr 20° zeigte. (C. r. **77**. 1021.)

Alfr. Kretschmar, Zur Kenntniss des *oxysulphocarbaminsauren Ammoniaks.* In einer Notiz über Kohlenoxysulphid sagt Berthelot (C.-Bl. 1868. 814), er habe beim Zusammenmischen von Ammoniak und Kohlenoxysulphid einen Körper erhalten, den er für carbamins. Ammoniak hält, in welchem 1 Atom O durch 1 Atom S vertreten sei. Than (C.-Bl. 1868. 417) giebt gleichfalls an, dass Kohlenoxysulphid von Ammoniak absorbirt werde. Da nun die Constitution dieses Körpers aus dem bis jetzt Bekannten nicht abzuleiten war, andererseits einige Angaben von Berthelot etwas zweifelhaft erschienen, so hat Vf. die Verbindung dargestellt und in der angegebenen Richtung untersucht. Zunächst hat er bestätigt, dass der Körper allerdings durch einfaches Zusammenleiten der beiden Gase erhalten werden kann; jedoch ist die hierbei entstehende Menge so gering, dass es schwer hält, hinreichendes Material zu einer Analyse zu bekommen. Er hat deshalb das Verfahren in folgender Weise abgeändert: Absoluter Alkohol wurde mit trocknem Ammoniak gesättigt und hierauf trocknes Kohlenoxysulphid bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit; wenn die Sättigung vollendet ist, findet man in der Regel die ganze Masse zu einem Breie von schön weissen Krystallen erstarrt. Man bringt die Krystalle auf ein Filter und wäscht sie schnell mit Aether aus,

worauf sie sofort zur weiteren Untersuchung verwendet werden müssen. Lässt man die Verbindung nur einige Minuten an der Luft liegen, so färbt sie sich gelb und zersetzt sich unter Ausgabe von Schwefelammonium. Sie ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Aether unlöslich. Die Analyse ergab die Formel $\mathrm{COSN_2H_6}$.

Um die Constitution der Verbindung näher festzustellen, wurden folgende Versuche unternommen:

1. Mit verdünnten Säuren übergossen, entwickelte der Körper sofort Kohlenoxysulphid, welches durch Bildung des Bender'schen Salzes beim Einleiten in alkoholische Kalilauge charakterisirt wurde. Die zur grösseren Sicherheit ausgeführte Schwefelbestimmung durch Schmelzen mit Salpeter ergab: 22,1 p. c. S. Die Formel des Bender'schen Salzes, $\mathrm{CO}{}^{\mathrm{OC_2H_5}}_{\mathrm{SK}}$ verlangt 22,2 p. c. S. Die Zersetzung des oxysulphocarbamins. Ammoniaks (mit Salzsäure) lässt sich demnach folgendermaassen darstellen:

$$\mathrm{CO}{}^{\mathrm{SNH_4}}_{\mathrm{NH_2}} + 2\,\mathrm{HCl} = \mathrm{COS} + 2\,\mathrm{NH_4Cl}.$$

2. Es handelt sich hauptsächlich noch darum, zu entscheiden, ob der Schwefel als CS oder, wie oben geschrieben, als $\mathrm{SNH_4}$ in der Verbindung vorhanden sei. Schon die Bildung von Schwefelammonium an der Luft weist auf die Formel $\mathrm{CO}{}^{\mathrm{SNH_4}}_{\mathrm{NH_2}}$ hin. Doch würde diese mit der Angabe von Berthelot, dass durch Erhitzen der wässerigen Lösung auf 100° in Röhren Rhodanammonium entstände, so nicht stimmen. Ebenso wenig würde sie mit der Beobachtung von Salomon in Einklang zu bringen sein, dass nur diejenigen geschwefelten Kohlensäureäther, welche das Radical CS enthalten, mit Ammoniak Rhodanammonium liefern, da man wohl auch hier von vornherein ähnliche Reactionen vermuthen durfte. In der That erhielt Vf. beim Erhitzen der wässerigen Lösung auf 100° nicht eine Spur Rhodanammonium, sondern die Flüssigkeit enthielt kohlens. Ammoniak und Schwefelammonium.

3. Am besten scheint jedoch die Constitution durch folgende Reaction aufgeklärt zu werden. Erhitzt man nämlich das oxysulphocarbamins. Ammoniak mehrere Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140°, so bildet sich unter Austritt von 1 Mol. $\mathrm{H_2S}$ Harnstoff:

$$\mathrm{CO}{}^{\mathrm{SNH_4}}_{\mathrm{NH_2}} - \mathrm{H_2S} = \mathrm{CO}{}^{\mathrm{NH_2}}_{\mathrm{NH_2}}.$$

Diese Umsetzung ist analog der des carbamins. Ammoniaks, welches nach Basaroff (C.-Bl. 1869. 288) durch Verlust von 1 Mol. $\mathrm{H_2O}$ Harnstoff liefert. Der auf die oben beschriebene Weise erhaltene Harnstoff wurde durch sein Verhalten gegen Oxalsäure und Salpetersäure, sowie durch seine physikalischen Eigenschaften identificirt. Durch diese Reactionen glaubt Vf. die rationelle Formel des oxysulphocarbamins. Ammoniaks als $\mathrm{CO}{}^{\mathrm{SNH_4}}_{\mathrm{NH_2}}$ festgestellt zu haben. (J. pr. Chem. [N. F.] 7. 474.)

B. Peitzsch und **F. Salomon**, Darstellung des *geschwefelten Allophansäureäthers*. Nimmt man den Allophansäureäther nach der Formel $\mathrm{NH}{}^{\mathrm{CONH_2}}_{\mathrm{COOC_2H_5}}$, und tritt in demselben für 1 Atom O ein Atom S ein, so sind drei Fälle denkbar, welche in den Formeln

I.	II.	III.
$\mathrm{NH}{}^{\mathrm{CONH_2}}_{\mathrm{COSC_2H_5}}$	$\mathrm{NH}{}^{\mathrm{CONH_2}}_{\mathrm{CSOC_2H_5}}$	$\mathrm{NH}{}^{\mathrm{CSNH_2}}_{\mathrm{COOC_2H_5}}$

ihren Ausdruck finden würden. Es ist den Vff. gelungen, die der ersten Formel entsprechende Verbindung darzustellen und soll dieselbe im Nachfolgenden beschrieben werden. Werden äquivalente Mengen von Harnstoff und Carbonylsulphäthylchlorid in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler anhaltend auf 80—90° erhitzt, so tritt nach folgender Gleichung Zersetzung ein:

$$\mathrm{CO}{}^{\mathrm{SC_2H_5}}_{\mathrm{Cl}} + \mathrm{CO}{}^{\mathrm{NH_2}}_{\mathrm{NH_2}} = \mathrm{NH}{}^{\mathrm{CONH_2}}_{\mathrm{COSC_2H_5}} + \mathrm{HCl}.$$

In der Retorte bleibt nach dem vollständigen Entweichen der Salzsäure eine weisse Masse, die ganz aus dem geschwefelten Allophansäureäther besteht. Zur vollständigen Reinigung des Productes löst man es in kochendem Wasser oder Alkohol, filtrirt und lässt es allmälig erkalten. Hierbei scheidet sich der neue Körper entweder als krystallinisches weisses Pulver, oder, wenn die Lösung genügende Verdünnung besass, in Gestalt perlmutterglänzender Nadeln ab, da er in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist. Die analytischen Resultate stimmen mit der Formel $\mathrm{NH} \langle {}^{\mathrm{CONH_2}}_{\mathrm{COSC_2H_5}}$. Die physikalischen Eigenschaften der Substanz sind schon oben berührt. Es ist ein in glänzenden prismatischen Nadeln krystallisirender Körper, welcher in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich ist, in heissem

Wasser löst er sich leicht ohne Zersetzung, ebenso in heissem Alkohol. Er schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Erhitzt man den geschwefelten Allophansäureäther längere Zeit mit wässerigem Ammoniak auf etwa 100°, so bemerkt man beim Oeffnen der Röhre starken Merkaptangeruch und beim Verdampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt Biuret in schönen Nadeln. Lässt man die mit Barytwasser aufgekochte Lösung des Körpers einige Tage stehen, so entwickelt sich sehr bald intensiver Merkaptangeruch und die Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit schön wawellithförmig gruppirte Nadeln von allophans. Baryt ab. Man sieht hieraus, dass sich der Körper genau dem gewöhnlichen Allophansäureäther analog verhält und sich von letzterem in den Reactionen nur dadurch unterscheidet, dass stets Merkaptan an Stelle des Alkoholes auftritt.

Die ungleich grössere Leichtigkeit, mit welcher, wie Salomon (C.-Bl. 1873. 595) schon an den geschwefelten Kohlensäureäthern nachgewiesen hat, die Gruppe SC_2H_5 im Vergleiche zur Gruppe OC_2H_5 austritt, veranlasste die Vff. zu untersuchen, ob nicht durch Einwirkung von Anilin auf diesen Körper ein monophenylirtes Biuret zu erhalten wäre, gemäss der Gleichung

$$NH\begin{matrix}CONH_2\\COSC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = NH\begin{matrix}CONH_2\\CON\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} + C_2H_5SH.$$

Hofmann (C.-Bl. 1871. 358) erhielt bekanntlich bei Behandlung des Allophansäureäthers mit Anilin das diphenylirte Biuret und konnte auch bei Anwendung verschiedener Verdünnungsmittel nicht zu dem monophenylirten Körper gelangen. Die Verbindung der Vff. verhielt sich in gleicher Weise. Beim Erwärmen mit Anilin, sowohl direct als auch in alkoholischer Lösung, trat sofort Merkaptangeruch auf, dem sich jedoch schon nach einigen Augenblicken Ammoniakgeruch zumischte, ein Beweis, dass diphenylirtes Product gebildet wurde. In der That schied sich bei dem Erkalten ein Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist die von Hofmann beschriebenen Eigenschaften zeigte. Schmelzp. 210°. Die Analyse dieses Körpers ergab $C_{14}H_{13}O_2N_3$. Die Reaction war also genau wie bei dem Allophansäureäther verlaufen. Hiernach scheinen die Gruppen $CONH_2$ u. $COSC_2H_5$ gleich leicht aus der Verbindung auszutreten, weshalb sie in derselben wahrscheinlich eine analoge Stellung einnehmen. Demnach dürfte wohl die Formel $NH\begin{matrix}CONH_2\\COSC_2H_5\end{matrix}$ die geeignetste sein, um die Constitution des besprochenen Körpers auszudrücken. (J. prakt. Chem. [N. F.] 7. 477.)

Aimé Girard, Ueber eine *neue flüchtige zuckerartige Substanz* aus dem Kautschuk von Madagascar. Vf. hat früher zwei zuckerartige krystallinische flüchtige Substanzen beschrieben, welche in den Säften gewisser Kautschuk liefernder Schlingpflanzen enthalten sind. Die erste derselben, *Dambonit* genannt, $C_8H_8O_6$, ist in dem Kautschuk von Gabon, die zweite, der *Bornesit*, $C_{14}H_{14}O_{12}$, in dem Kautschuk von Borneo enthalten. Beide sind durch ihre Zusammensetzung und ihre Spaltungsproducte merkwürdig. Mit Wasserstoffsäuren nämlich spalten sie sich einerseits in die entsprechenden Methyläther und andererseits in krystallisirbare, nicht flüchtige, zuckerartige Substanzen, welche die Zusammensetzung der getrockneten Glykose besitzen. Die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Dambonit.}}{C_8H_8O_6} + JH = C_2H_3J + \underset{\text{Dambose}}{C_6H_6O_6}$$

$$\underset{\text{Bornesit.}}{C_{14}H_{14}O_{12}} + JH = C_2H_3J + \underset{\text{Borneodambose,}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

wonach der Dambonit und der Bornesit als ätherartige Verbindungen des Holzgeistes angesehen werden können. In neuerer Zeit hat Vf. nun auch aus dem Kautschuk von Madagascar eine ähnliche Substanz dargestellt. Dieses Kautschuk ist porös und enthält in seinen Höhlungen noch einen Theil des Saftes, aus welchem es entstanden ist. Dieser Saft fliesst aus Schlingpflanzen und liefert nach dem Trocknen im Feuer das Kautschuk, welches von den Eingeborenen *mateza poritina* genannt wird. Vf. hat sich frischen Saft verschafft und daraus die erwähnte neue Substanz dargestellt, welche er *Matezit* nennt. Der Matezit ist weiss krystallisirbar, sehr löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol. Er schmilzt bei 181° zu einer glasigen Masse, welche bei der Abkühlung nicht krystallisirt; bei 200 oder 210° sublimirt er langsam ohne Zersetzung, wenn man dabei die nöthige Vorsicht anwendet; der sublimirte Theil aber bildet nicht, wie beim Dambonit, Nadeln, sondern zuerst durchscheinende Tröpfchen, welche bald erstarren. In Bezug auf seine Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_{18}$, zeigt der Matezit eine auffallende Analogie mit dem Dambonit und Bornesit, ebenso in seinem Verhalten zu Säuren. Wenn man ihn in einem geschlossenen Gefässe mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 110° erhitzt, so spaltet er sich in Methyljodür und in eine zuckerartige Substanz, welche Vf. *Matezo-Dambose* nennt,

$$\underset{\text{Matezit.}}{C_{20}H_{20}O_{18}} + HJ = C_2H_3J + \underset{\text{Matezo-Dambose.}}{C_{18}H_{18}O_{18}}$$

Gegen Schwefel-, Salpeter- und andere Säuren, gegen alkalische Kupferlösung, Fermente etc. verhält sich der Matezit ganz ähnlich wie der Dambonit und Bornesit. Von letzteren beiden unterscheidet er sich auffallend durch das beträchtliche Rotationsvermögen, das er besitzt. Dieses beträgt für Natriumlicht 79° nach rechts. Die Matezo-Dambose differirt von den entsprechenden Producten des Dambonits und Bornesits. Sie ist weit löslicher in Wasser und Alkohol als diese; sie schmeckt ebenfalls süss und ist leicht krystallisirbar, allein sie besitzt ein Rotationsvermögen (gleich 6° nach rechts), was letzteren abgeht. Sie schmilzt bei 235° und verhält sich übrigens gegen Reagentien ganz so wie die Dambose und Borneo-Dambose. (C. r. **77.** 995.)

L. Lössner, *Einwirkung von Phosphorchlorür und von Benzoylchlorid auf Rhodankalium.* Durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung hat Vf. einen in feinen weissen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, dessen Analyse die empirische Formel $C_8H_{18}N_4S_4O$ ergiebt. Ebenso entstehen bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung nach der Entfernung des Alkohols prachtvolle gelbe Nadeln von beträchtlicher Länge, deren Analyse zu der Formel C_8H_9NSO führte. Beide Verbindungen scheinen geschwefelte Oxamide zu sein. (J. pr. Ch. [N. F.] **7.** 474.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

A. Petit, Ueber den in den *Blättern des Weinstocks* enthaltenen *Zucker.* In einer früheren Notiz hat Vf. mitgetheilt, dass die Blätter des Weinstockes 20—30 Grm. Traubenzucker per Kilogrm. und ausserdem eine zwischen 13 und 16 Grm. variirende Menge Säure enthalten. Bei Fortsetzung dieser Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Säure ungefähr zu einem Drittel aus Weinsäure besteht, während die übrigen zwei Drittel in Form von Weinstein vorhanden sind. Der Zucker der Weintrauben besteht ganz und gar aus Invertzucker, frei von Traubenzucker. Buignet hat das Rotationsvermögen desselben gleich — 26° bestimmt. Eine Untersuchung der Blätter hat nun gezeigt, dass ausser Invertzucker auch eine sehr beträchtliche Menge nicht reducirenden Zuckers darin vorkommt. Die Prüfung mit Fehling'scher Flüssigkeit vor und nach der Inversion durch Säuren, sowie die polarimetrischen Bestimmungen haben ergeben, dass der nicht reducirende Zucker Rohrzucker ist. Nach der Einwirkung von Säuren beträgt das Rotationsvermögen fast genau —26°. Die untersuchten Lösungen wurden durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle, welche auch das in den Blättern enthaltene Tannin rasch absorbirt, vollkommen klar und farblos erhalten. Bei einem Versuche wurden in einem Kilogrm. Blätter 9,20 Grm. Rohrzucker, 26,55 Grm. Glykose gefunden. Ein zweiter Versuch, welcher möglichst rasch vollendet wurde, um die Transformation des Rohrzuckers in Glykose zu verhüten, ergab in 1 Kilogrm. Blätter 15,80 Grm. Rohrzucker und 17,49 Grm. Glykose. — Die Blätter des Kirsch- und Pfirsichbaumes enthalten ebenfalls ein Gemenge von Rohrzucker und Glykose. 1 Kilogrm. der letzteren ergab 33 Grm. Rohrzucker und 12 Grm. Glykose. (C. r. **77.** 944.)

A. Barthélemy, Ueber die *Verdunstung der Pflanzen in der Luft und in Kohlensäure.* Die Wasserausscheidung der Pflanzen durch Verdunstung kann auf dreierlei verschiedene Weisen vorgehen: 1. durch unwahrnehmbare Exhalationen an der ganzen Oberfläche in Folge einer wirklichen Gasdialyse; 2. durch eine rasche Abgabe gesättigter Gase aus den Spaltöffnungen, sobald die Pflanze eine schnelle Temperaturerhöhung erleidet, besonders unter einer Glocke; 3. durch Ausschwitzung in Folge eines gestörten Gleichgewichtes zwischen der Absorption der Wurzeln und der inneren Arbeit der Luftorgane bezüglich der Fixation des Kohlenstoffes zu den Elementen des Wassers, eine Arbeit, welche bekanntlich im Dunkeln nicht Statt hat. Vf. schliesst daraus, dass die Wärme einen grossen Einfluss auf diese Thätigkeit der Pflanze ausübt und dass bei gleicher Temperatur und im Lichte die Gegenwart von Kohlensäure eine Verminderung der Wasserausscheidung bewirkt. (C. r. **77.** 1080.)

Berthelot, Bemerkungen über die *animalische Respiration.* Nachdem Lavoisier den chemischen Vorgang der Respiration als eine langsame Verbrennung erkannt und darauf die Ursachen der Entwickelung der thierischen Wärme zurückgeführt hatte, nahm man bekanntlich ursprünglich an, dass die Oxydation innerhalb der Lunge stattfinde und das Blut dadurch von hier aus erwärmt werde. Diese Ansicht ist, insoweit sie sich auf die Oxydation als eine Ursache der Wärmeentwickelung bezieht, bis heute in der Wissenschaft anerkannt geblieben, nur widersprach man bald nach Lavoisier (Lagrange 1791) der Annahme, dass der Oxydationsprocess in der Lunge localisirt sei, indem man als Grund hiergegen anführte, dass in einem solchen Falle die Temperatur der Lunge bald eine Höhe erreichen müsste, welche nothwendig zu ihrer Zerstörung führen würde. Nach den seit jener Zeit ausgeführten

vielfältigen Untersuchungen kann man an der Richtigkeit dieser Schlussfolgerung nicht zweifeln, obgleich die Prämissen derselben auf einem Irrthum beruhen. Dies sucht Berthelot in folgender Weise darzuthun. Die mittlere Quantität des durch die Athmung eines erwachsenen Menschen verbrannten Kohlenstoffes beträgt 10 bis 12 Grm. pro Stunde oder ungefähr 0,167 bis 0,200 Grm. pro Minute. Nimmt man an, dass durch die Oxydation des in den organischen Substanzen enthaltenen Kohlenstoffes dieselbe Menge Wärme entwickelt wird, wie durch die Verbrennung einer gleichen Menge freien Kohlenstoffes, so würde jene Wärmemenge ausreichen, um die Temperatur von 1,300 bis 1,600 Kilogrm. Wasser pro Minute um 1° zu erhöhen. Rechnet man nun 16 Athemzüge auf die Minute, so würde jeder derselben eine mittlere Wärmemenge erzeugen, die etwa 100 Grm. Wasser um 1° erhöht. Diese Wärmemenge auf die ganze Masse der Lungen, welche man auf 2—2,5 Kilogrm. schätzen kann, vertheilt, würde die Temperatur der Lunge demnach bei jedem Athemzuge nur etwa um $^1/_{20}$ bis $^1/_{25}$ Grad erhöhen können. Da nun frisches Blut fortwährend in den Lungen circulirt (ungef. 300—400 Grm. zwischen zwei Athemzügen) und die aufgenommene Wärmemenge in Folge dessen immer wieder an andere Körpertheile übertragen wird, so müsste hierdurch jede Anhäufung von Wärme in der Lunge, auch wenn hier allein die Oxydation stattfände, unmöglich werden. Von einer gefahrdrohenden Temperaturerhöhung dieses Organs könnte demnach nicht die Rede sein. Trotzdem sind, wie erwähnt, die von Lagrange gezogenen Schlüsse richtig, aber es ist nicht das erste Mal in der Geschichte der Wissenschaften, dass ein werthloses Argument die Quelle wichtiger Entdeckungen geworden ist. (C. r. **77**. 1063.)

F. C. Calvert, Ueber den Einfluss, welchen gewisse Gase auf die *Conservation der Eier* ausüben. (C. r. **77**. 1024, 1026.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Desdemaine-Hugon, Ueber die *Diamantfelder* im Cap. Diese Felder liegen an der Capcolonie und den freien Staaten des Orangeflusses, ungefähr 1200 Kilom. von Capstadt, unter dem 29° südlicher Breite und 23° östlicher Länge; sie bilden eine Hochebene von etwa 2000 Mtr. Man unterscheidet Flussminen und trockene Minen. In den ersteren finden sich die Diamanten an den Ufern und in dem Bett der Flüsse, mit Steinen verschiedener Art: Chalcedone, Achate, Olivine, Granate, Arragonite etc. In den trockenen Minen lagern sie zwischen Ilmeniten, Granaten, zersetzten Feldspathen, Graniten, Tuffen, Schiefern, und Arragoniten. Die trocknen Minen liegen inmitten einförmiger fast ganz unbewachsener Ebenen. Die Oberfläche des Bodens wird durch eine rothe thonige Erde gebildet, deren Dicke zwischen 30 Ctmtr. und 3 M. variirt. Nur an einigen bestimmten Localitäten finden sich die Diamanten in grösserer Menge. Von den trockenen Minen giebt es vier innerhalb eines Umkreises von etwa 5 Kilomtr. Die eine derselben, in welcher Vf. 6 Monate lang gearbeitet hat, ist ein weites Becken, 900 englische Fuss lang, 630 Fuss breit und hat ungefähr die Form einer Birne, deren grösserer Durchmesser nach Westnordwest gerichtet ist. Die Wand des Beckens senkt sich in einem ungleichmässigen Abhange gegen die Mitte. Die Diamanten finden sich schon fast an der Oberfläche des Bodens. In allen Tiefen, welche man bis jetzt erforscht hat, sind sie gleich reichlich vorhanden. Im Allgemeinen sind sie um so mehr gelb gefärbt, je grösser sie sind. Die schwersten, welche man bis jetzt gefunden hat, wogen 288, 164 und 144 Carat; keine Mine der Welt hat bis jetzt gleich grosse Diamanten in solcher Menge geliefert. Das Becken, in welchem Vf. arbeitete, hat 8 Monate lang jeden Tag im Mittel mehr als 3000 Diamanten geliefert. (C. r. **77**. 943.)

V. Roussel, Ueber die *titan- und vanadinhaltigen Basalte* aus der Umgegend von Clermont-Ferrand. Vf. hat in verschiedenen Basalten aus der genannten Gegend das Titan und Vanadin bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Vorkommen.	Titan.	Vanadin.	Vorkommen.	Titan.	Vanadin.
Pay-de-Dôme (col de Ceyssat)	1,951 p. c.	0,023 p. c.	Montrognon	0,707 p. c.	0,017 p. c.
Orcine	1,792	0,020	Montaudoux	0,805	0,019
Ternant	1,549	0,012	Royat (près la Grotte)	0,731	0,006
Montrodeix	1,451	0,015	Prudelle	1,756	0,011
Gergovie	1,378	0,011	Chanturgue	1,890	0,008

(C. r. **77**. 1103.)

7. Analytische Chemie.

V. Roussel, Ueber die *Bestimmung des Titans und Vanadins in den Basalten.* Um das Titan aus den Basalten in Form von Titansäure abzuscheiden, kann man folgendermaassen verfahren. Man schmilzt die gepulverte Substanz mit ihrem dreifachen Gewichte kohlens. Natrons; die abgekühlte Masse wird zerrieben, mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser behandelt, dann zur Trockne verdampft, 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt,

mit angesäuertem Wasser aufgenommen und filtrirt. Die abgeschiedene Kieselsäure wird geglüht, dann 12—18 Stunden lang mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, nach der Abkühlung mit einer grossen Menge Wasser verdünnt und filtrirt. Diese Operation wird mehrmals wiederholt und die vereinigten Filtrate mit Ammoniak versetzt, um die Titansäure zu fällen. Man filtrirt, wäscht und glüht (A). Die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung enthält ebenfalls Titansäure. Um sie daraus zu gewinnen, behandelt man die Flüssigkeit mit schwefels. Natron, schwefliger Säure und unterschwefligs. Natron, kocht 20 Min. lang und filtrirt den aus Schwefel, Thonerde und Titansäure bestehenden Niederschlag ab. Der Schwefel wird durch vorsichtiges Glühen beseitigt, der Rückstand hiervon mit dem Niederschlage A vereinigt, in einem geschlossenen Rohre mit reiner conc. Chlorwasserstoffsäure erhitzt (zur Abscheidung der Thonerde) und die hierdurch zurückbleibende reine Titansäure getrocknet und gewogen.

Enthält der Basalt Vanadin, so schmilzt man ihn mit kohlens. Natron und oxydirt durch etwas Salpeter. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze gepulvert, mit viel Wasser ausgekocht, filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird eingedampft, mit kohlens. Ammoniak gekocht und filtrirt, hierauf mit Schwefelammonium behandelt und 2—3 Tage lang stehen gelassen. Enthält die Lösung Vanadin, so erscheint sie schön roth von in dem Schwefelammonium gelösten Schwefelvanadin. Man filtrirt und versetzt die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sich das Schwefelvanadin mit Schwefel gemischt abscheidet. Letzterer wird durch vorsichtiges Glühen entfernt und das Vanadin als VS_2 bestimmt. (C. r. **77**. 1102.)

Edm. Riffard, *Bestimmung des Zuckers mittels Eisen.* Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Albumin und Zucker besitzen bekanntlich die Eigenschaft, die Fällung des Eisens in alkalischen Lösungen zu verhindern. Eine saure Lösung von Eisenoxyd, welche keinen Zucker enthält, wird sogleich beim Neutralisiren mit Ammoniak gefällt; wenn sich aber zugleich Eisen und Zucker in einem gewissen Verhältnisse in der Flüssigkeit finden, oder wenn der Zucker im Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man nach der Sättigung mit Ammoniak eine ammoniakalische Verbindung von Zucker und Eisenoxyd, welche mit schön rother Farbe in der Flüssigkeit gelöst bleibt, vorausgesetzt, dass letztere keine Alkalierdeverbindung enthält. Vf. hat auf Grund dieses Verhaltens eine neue Methode der Zuckerbestimmung auszuarbeiten versucht. Hierbei ist zunächst zu bemerken, dass es auf den Zustand des in der Lösung enthaltenen Eisenoxyds ankommt. Befindet sich dasselbe nämlich in dem noch wenig gekannten Zustande des modificirten Eisenoxyds, in den es übergeht, wenn man eine neutrale oder saure Lösung von Eisenchlorid längere Zeit auf 100° erhitzt, so verlangen 100 Mgrm. Eisen unter gleichen Umständen 2,587 Grm. Zucker. Wenn man daher einer solchen Eisenlösung auf 100 Mgrm. mehr als 2,587 Grm. Zucker hinzufügt, sie dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, so erhält man nach energischem Schütteln eine vollkommen klare und beständige rothe Flüssigkeit. Setzt man dagegen der Lösung auf 100 Mgrm. Eisen nur 2,587 Grm. Zucker oder weniger zu und versetzt sie dann mit überschüssigem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, so wird die Flüssigkeit trübe und scheidet bald Eisenoxyd ab. Die lösliche Verbindung, welche man in dem ersteren Falle erhält, bleibt bei Gegenwart von Alkohol und Aether bestehen; in der Wärme aber oder durch Kalksalze wird sie zersetzt und durch überschüssige Ammoniaksalze niedergeschlagen. Indess haben die Versuche des Vfs. ergeben, dass der Fehler, welcher auf diese Weise durch das Vorhandensein von Chlorammonium in der Lösung bewirkt wird, vernachlässigt werden kann. Behufs der praktischen Ausführung der Probe löst man je nach dem Zustande der Eisenlösung 25,870 oder 37,100 Grm. des zu prüfenden Zuckers, fügt einige Tropfen oxals. Ammoniak hinzu, um den Kalk zu fällen, filtrirt und ergänzt das Volumen auf 250 C.-C. Hiervon nimmt man 25 C.-C. und versetzt dieselben mit Eisenlösung bis zur Fällung. Erhält man zwei Proben, bei Anwendung von n Mgrm. Eisen eine klare Lösung, bei Anwendung von n + 1 Mgrm. Eisen einen Niederschlag, so ist n die Zahl der in der Probe enthaltenen Zuckerprocente.

Die Einwirkung des Invertzuckers ist stärker als die des krystallisirten Zuckers. In der That reichen 0,357 Grm. Invertzucker aus, um 100 Mgrm. Eisen (in modificirtem Zustande) in Lösung zu erhalten. Da nun verschiedene Zucker Invertzucker enthalten, welcher hiernach das Resultat beeinträchtigen kann, so vermeidet Vf. diesen Fehler, indem er den zu prüfenden Zucker in der Kälte mit 35 procentigem Alkohol schüttelt und filtrirt. Hierbei löst sich der Invertzucker und einige organische Substanzen, während der andere Zucker ungelöst bleibt. (C. r. **77**. 1103.)

8. Technische Chemie.

C. Bischof, Höchst *schwerschmelzbarer Dinasstein.* Unter verschiedenen Dinasstein-fabricaten, welche Vf. untersuchte, hat er einen gefunden, der sich mit den besten englischen in mehr als einer Beziehung vergleichen lässt. Das Fabricat ist angefertigt in der Fabrik feuerfester Producte von R. Keller in Stolberg bei Aachen. Der Stein ist gelblich, aussen

fein punktirt, fühlt sich körnig und nicht glatt an, ist ohne Klang, schettert beim Anschlagen, und es sind hier und da Risschen zu bemerken. Der körnige Bruch lässt eine sehr gleich dichte, nicht löcherige und wenig fleckige Masse erkennen, eine mässig feinkörnige, in welcher grössere Theile bis zur Grösse eines Pfefferkornes innigst, aber nicht häufig und von der Grundmasse kaum unterscheidbar, eingebettet liegen. Der Stein ist im Ganzen nicht sehr fest und weicht in dieser Hinsicht von den englischen ab, die aussen glatt und gleichsam candirt und überhaupt compacter erscheinen und innen eine zuckerartige, durch partielle Verschmelzung bewirkte Verkittung einer sehr feinen Grundmasse mit einem reichlicheren und meist gröberen Zusatze aufweisen. Wegen dieser im Allgemeinen grösseren mechanischen Festigkeit der englischen Steine sind dieselben, wie bekannt, transportfähiger; doch hat diese nützliche Eigenschaft auch ihre Schattenseiten. Die englischen, namentlich die mehr candirten, glasharten Steine zeigen eine grössere Empfindlichkeit gegen raschen Temperaturwechsel und eine fatale Neigung zum Abspringen. Auch sind sie schwieriger zu behauen. Bei einem geringeren Grade von mechanischer Festigkeit sind diese Nachtheile auch ebenso von geringerer Bedeutung, und es dürfte das vorliegende Fabricat, dessen Festigkeit für einen nicht allzu fernen Transport wohl ausreichen mag, rationeller den in dieser Hinsicht difficilen Punkt getroffen haben. Zu dem Stolberger Dinasstein wird ein grauer, feinkörniger und sehr harter Sandstein der Steinkohlenformation des dortigen Indebeckens verwendet. Die Steine werden hergestellt im gewöhnlichen englischen Formate (Square Brick), $9 \times 4^1/_2 \times 2^1/_2$ Zoll, und kosten ca. 6 Thlr. per 1000 Pfd. ab Stolberg. Die pyrometrische Probe ergab folgendes Resultat: Der vorliegende deutsche Stein als Ganzes genommen ist nicht allein höchst schwerschmelzbar, sondern übertrifft noch entschieden und evident in pyrometrischer Hinsicht die besten englischen Dinassteine. Unterscheidet man zwischen Grundmasse und dem gröberen Zusatz, so ist demnach die inländische, nicht so feinkörnige und lose, aber gleichmässig dichtere Grundmasse mehr schwerschmelzbar, als die englische; dagegen verhält sich der grobe, dort mehr verschwindende Zusatz, der sich aber fester und ohne Risse brennt, nicht so strengflüssig wie bei dem englischen. Hinsichtlich geringerer Empfindlichkeit gegen Temperaturwechsel und geringeren Abspringens dürfte zugleich dem Keller'schen, mechanisch weniger festen Fabricat ein mehr günstiges Prognostikon zu stellen sein. (Polyt. J. **210**. 154).

C. Bischof, Die *feuerfesten Thone* wie Fabricate, oder dahin gehörige Materialien, namentlich die hervorragenden, auf der Wiener Welt-Ausstellung. (Pol. J. **210**. 105).

Otto Broxner, Ueber *Fleischconservirung* für den Armeegebrauch. Im Jahre 1867 nahm sich Vf. in das Lager auf dem Lechfelde zur Bereitung von Brühfleisch eingebranntes Mehl mit, welches, in ein Gefäss eingedrückt, sich wochenlang unverändert hielt. Als er später von Tallermann's misslungenem Versuche hörte, Fleisch in rohem Zustande durch Verpackung in heissem geschmolzenen Talg geniessbar zu erhalten, kam er auf den Gedanken, gares Fleisch in dem bewährten Einbrennmehl zu conserviren. Zum ersten Versuche wurden 500 Grm. Ochsenfleisch (reiner Muskel) etwa 2 Stunden hindurch gedünstet; während des Kochens verlor das Stück Fleisch 300 Grm. seines Gewichtes. Es wurde ferner aus 100 Grm. Mehl und ebensoviel Rindsschmalz ein hübsch gebräuntes Einbrennmehl bereitet, dasselbe mässig gesalzen und mit der Bratbrühe des gedünsteten Fleisches, welche vorher mit einer Lösung von 4 Grm. Gelatine in etwas Essig verdünnt worden war, angefeuchtet. Mit diesem Einbrennmehl wurde das in zwei Stücke getheilte gare Fleisch in einem Becherglase fest eingedrückt, so dass das Fleisch allseitig von dem Einbrennmehl eingehüllt war. Nach wenigen Stunden war die ganze Masse in dem Becherglase fest zusammengebacken. Man überband das Becherglas locker mit gewöhnlichem Papier und stellte dasselbe an das einzige, aber geschlossene Fenster einer niederen Dachkammer, deren niedrigste Temperatur während der ganzen Aufbewahrungszeit + 6° R. betrug. Die Umgebung in der Dachkammer war der Conservirung von Fleisch durchaus nicht günstig; abgesehen davon, dass getragene Kleider darin aufgehängt, alte Wäsche dort aufbewahrt wurde, also Staubtheile genug importirt wurden, zeigte sich an diversen Gegenständen reichlich Pilzbildung, so an eingemachten Früchten und Gurken, welche auf demselben Gesimse mit dem zu conservirenden Fleische standen. Unter diesen Verhältnissen befand sich das Präparat 10 Wochen lang und zeigte an sich keine Spur von Veränderung. Nach dieser Zeit wurde die Masse aus dem Becherglase herausgestochen und das Fleisch mit 80 Grm. des eingebrannten Mehles als Brühfleisch zubereitet. Der Versuch durfte als gelungen betrachtet werden: das Fleisch hatte weder in Bezug auf Consistenz, noch Farbe, noch Geruch oder Geschmack irgend welche Veränderung erlitten, es schmeckte eben wie Fleisch, welches Tags vorher gebraten und dann in Brühe frisch aufgekocht wird. Ein zweiter, in Bezug auf Form etwas veränderter Versuch wurde später angestellt. 100 Grm. fertig gedünsteten Ochsenfleisches (entsprechend 250 Grm. rohen Fleisches) wurden mit einem Wiegmesser fein zerkleinert und das Gewiegte mit der Bratbrühe, welche vorher mit einer Lösung von 6 Grm. Gelatine in etwas Essig verdünnt worden war, befeuchtet und mässig gesalzen. Dieses benetzte Fleischgewiegsel, mit einem aus 50 Grm. Mehl und eben-

soviel Schmalz bereiteten, noch im Tiegel befindlichen, heissen Einbrennmehl gemischt, bildete rasch eine dickzähe leicht knet- und formbare Masse, welche sich ebenso leicht als Wurst stopfen, wie in Tafelform etc. bringen lässt. Zweifellos in Folge des grösseren Leimzusatzes verhärtete diese Masse binnen zwei Stunden und wurde in einem geheizten Zimmer aufbewahrt. Eine daraus mit Weissbrod bereitete Hachis-Suppe war binnen einer Viertelstunde fertig und liess in Bezug auf Wohlgeschmack nichts zu wünschen übrig.

Für dieses zum Armeegebrauch gefundene Verfahren der Fleischconservirung glaubt Vf. folgende Punkte als empfehlend anführen zu dürfen. Der durch Luftabschluss conservirende Stoff, das Einbrennmehl, ist ein bewährtes und beliebtes Nahrungsmittel, das z. B. in der österreichischen Armee reglementmässig eingeführt ist und zu dessen Bereitung die Armeeverwaltung keinen bedeutenden Aufwand für Beschaffung von Rindsfett oder Schmalz zu machen hat, wenn man erwägt, dass ein Mastochse auf 100 Gewichtstheile reinen Fleisches ca. 20 Theile Fett liefert. Die Arbeit der Conservirung auf diese Weise kann von jedem einigermassen zum Kochen anstelligen Menschen verrichtet werden, erfordert also keine besonderen Vorkenntnisse, keine durch Uebung erworbene technische Geschicklichkeit. Zur Fertigung des Präparates sind keine besonderen Geräthschaften erforderlich; ausser Tiegeln und Pfannen wäre zur Abkürzung der Arbeit nöthigenfalls eine Fleischzerkleinerungsmaschine am Platze. Das Präparat kann in jedem Gefässe: in Töpfen, Tonnen, Schachteln, Blechbüchsen, Thierdärmen, selbst in Papierhülsen aufbewahrt werden. Es ist im Felde jederzeit möglich, auf diese Weise lebendes Schlachtvieh in eine schmackhafte Fleischconserve zu verwandeln: dies scheint angezeigt bei Vorhandensein marschunfähiger Thiere, bei Futtermangel in festen Plätzen, in einem ausrequirirten Belagerungsrayon, in futterarmen Gegenden überhaupt, bei Ausbruch von Epizootien, um das Fleisch der gesunden Thiere für den Consum zu retten. Bei raschen Bewegungen der Armeen erscheint es zweckmässiger, den Truppen conservirtes als frisch geschlachtetes Fleisch oder lebendes Vieh nachzuführen, denn die Verpflegungsabtheilungen mit ihren Heerden können unmöglich nachkommen, conservirtes Fleisch aber gewährt durch seinen beim Kochen erlittenen Gewichtsverlust Transporterleichterung, nährt ebensogut wie frisches Fleisch und ist jedenfalls schmackhafter als das Fleisch ermüdeter und dann geschlachteter Thiere; die Zeit, welche zum Schlachten, sodann zur Vertheilung und zum Kochen des frischen Fleisches nöthig ist, bleibt der ermüdeten Mannschaft zur Pflege der Ruhe, wenn die Heeresabtheilungen ein Nahrungsmittel mit sich führen, das in 1/4 bis 1/2 Stunde gar gemacht werden kann. Es kann der Einwurf gemacht werden, dass das Präparat nicht für alle im Felde waltenden Verhältnisse geprobt, und dass eine Aufbewahrungszeit von 10 Wochen zu kurz sei, um dieses Präparat schon als Fleischconserve aufführen zu können: dagegen bemerkt der Vf., dass der Zustand des unter ganz ungünstigen Aussenverhältnissen conservirten Fleisches nach Ablauf der genannten Zeit in jeder Beziehung ein unveränderter war und dass man daraus wohl mit Recht schliessen darf, das Präparat werde noch viel längere Zeit hindurch sich halten, werde auch den Einflüssen der Sommertemperatur widerstehen und allen Anforderungen an ein gesundes, billiges und schmackhaftes Nahrungsmittel für den Armeegebrauch entsprechen können.

Schliesslich bemerkt Vf. noch Einiges über den Leimzusatz, welchen er bei seinen Versuchen zu machen für gut fand. Er hat hierbei den Leim nicht blos als Bindemittel zugemischt, sondern empirische Thatsachen haben es wahrscheinlich gemacht, dass der seit Magendie u. A. so sehr in Misscredit gekommene Leim denn doch eine Rolle bei der Ernährung spielen müsse. Zwei hiesige Bürger mästeten jahrelang junge Enten mit dem bei der Handschuhfabrication abfallenden Ledergeschabsel, welches mit heissem Wasser und Kleien zu einem dick-klebrigen Brei gemischt verfüttert wurde. A. Guérard (Ann. d'Hyg. [2] **40.** 315), führt an, dass Grignon mit Gelatine und Kartoffelrückständen Schweine mästete. Mit ausserordentlicher Befriedigung fand Vf. nun von C. Voit (Zeitschrift für Biolologie **8.** 3) die Berechtigung des zu seiner Conserve beliebten Leimzusatzes wissenschaftlich begründet. Die Quantität des seinen Präparaten zugesetzten Leimes ist freilich eine geringe, allein er fürchtete durch eine grössere Dosis den Wohlgeschmack der Conserve zu beeinträchtigen. Vielleicht erscheint bei weiteren Versuchen eine Mehrung des Leimes in der Conserve statthaft. Indem Vf. ausdrücklich betont, dass er in Folge dieser Veröffentlichung sein Verfahren der Fleischconservirung durch anderwärts angestellte controllirende Versuche erprobt wissen möchte, fügt er bei, dass das in oben beschriebenem zweiten Versuche in Hachisform conservirte Fleisch für den Feldgebrauch den Vorzug zu verdienen scheint; die Erbswurst würde damit ein Seitenstück erhalten. (Polyt. Journal **210.** 150).

Zur mechanischen Theorie der Elektrolyse,

von

DOMALIP.*

Auf Grundlage des Princips von der Erhaltung der Kraft hat man die mechanische Theorie der Elektrolyse gebaut. Als eine Folge dieser Theorie definirt man die elektromotorische Kraft eines Voltai'schen Elementes dahin, dass dieselbe in einer geschlossenen Kette, gemessen nach den Weber'schen Einheiten, gleich ist der Arbeitsgrösse, deren die Gesammtheit der chemischen Actionen fähig ist, welche durch die Einheit des Stromes in der Einheit der Zeit bewerkstelligt werden.

Bezeichnet man also mit k die elektromotorische Kraft des Elementes, mit c die Wärmemenge, die durch die Verbindung eines Milligramms einer Substanz entwickelt wird, durch α das elektrochemische Aequivalent dieser Substanz in Milligrammen, durch γ das mechanische Wärmeäquivalent, so wird man, wenn die Beziehungen auf die Gesammtheit der chemischen Actionen ausgedehnt werden, haben

$$k = \alpha\gamma c.$$

Man kann also, wenn drei von diesen Grössen gegeben sind, die vierte leicht berechnen. Wäre somit die elektromotorische Kraft experimentell bestimmt, so könnte man mittels der bekannten Grössen α und γ die Wärmemenge bestimmen, welche bei der Verbindung und der Zersetzung einer bekannten Menge chemischer Substanzen entwickelt wird. Man kann aber auch umgekehrt, wenn die Wärmemenge, welche bei der Verbindung und der Zersetzung chemischer Substanzen sich entwickelt, bekannt ist, mittels der bekannten Grössen α und γ die elektromotorische Kraft des Elementes, in welchem diese chemischen Actionen stattfinden, bestimmen.

Die Uebereinstimmung des so berechneten Werthes der elektromotorischen Kraft mit dem beobachteten ist dann ein Beweis für die Richtigkeit der mechanischen Theorie der Elektrolyse, wie es z. B. BOSSCHA am Daniell'schen Elemente durchgeführt hat.

Vf. will nun im Folgenden einen ähnlichen Vergleich zwischen der elektromotorischen Kraft einer Pincus'schen Kette, die aus den in derselben stattfindenden chemischen Processen berechnet ist, und der beobachteten elektromotorischen Kraft anstellen.

Die Pincus-Säule besteht einfach in der Anwendung von Chlorsilber an der negativen Elektrode, welche aus Silberblech besteht, während Zink mit Schwefels. als positive Elektrode dient. Eine Thonzelle ist hier entbehrlich. Befindet sich diese Säule in Wirksamkeit, so wird das Chlorsilber zu pulverförmigem Silber reducirt. Auf ein Aequivalent reducirtes Silber wird ein Aequivalent Zink in Zinkchlorid umgewandelt.

Um eine Uebersicht der in Betracht kommenden Wärmemengen zu gewinnen, wollen wir dieselben als abgegebene oder aufgenommene in der Weise bezeichnen. dass wir den eingeklammerten Symbolen der Verbindungen, bei deren Bildung oder Zerlegung sie beziehungsweise frei oder gebunden werden, die Zeichen + oder — vorsetzen. Im Sinne dieser Bezeichnung findet nun in unserem Falle folgender Vorgang statt.

$$+ (Zn.SO_4) - (SO_4H) + (ClH) = (ClAg).$$

Die so gebildete algebraische Summe stellt uns also die durch die Gesammtheit der chemischen Processe in der Kette entwickelte Wärme vor, welche, wie gesagt, der elektromotorischen Kraft der Kette proportional ist.

* Vergl. die bereits vor Kurzem gegebene Notiz über denselben Gegenstand C.-Bl. 1873. 177.

Nach FAVRE und SILBERMANN werden, wenn ein Aequivalent Zink für Wasserstoff in SO_4H eintritt,

$$+ (ZnSO_4) - (HSO_4) = 19834$$

Wärmeeinheiten entwickelt. Da nun andererseits die Verbindungswärmen für (HCl) und (AgCl), beziehungsweise 40191 und 34800 sind, von welchen jene positiv, diese negativ in Rechnung kommen, so wird somit die Gesammtwärme, die durch diese sämmtlichen chemischen Processe in der Pincus-Kette entsteht,

25225

Calorien pro Aequivalent betragen.

Um nun die elektromotorische Kraft aus diesem Wärmeüberschuss, ausgedrückt in absoluten Einheiten, zu berechnen, hat man noch die Grössen α und γ festzusetzen. Bei der Bestimmung des elektrochemischen Aequivalentes α hat Vf. die Angaben von WEBER benutzt. WEBER giebt an, dass der Strom, dessen Intensität gleich der Einheit nach absolutem Maasse ist, in einer Secunde

0,009376 Milligrm.

Wasser zersetzt. Um nun das elektrochemische Aequivalent des Zinkes zu berechnen, hat man diese Zahl mit der Verhältnisszahl der Aequivalentengewichte dieser Substanzen zu multipliciren. Diese Verhältnisszahl ist nach den neueren Angaben

$$\frac{32{,}5}{9}\text{*}$$

Es ist dann das elektrochemische Aequivalent des Zinkes

$$\alpha = 0{,}033858 \text{ Milligrm.}$$

Zur Berechnung von γ wurde das mechanische Wärmeäquivalent, welches JOULE durch seine besten Versuche gefunden hat, zu Grunde gelegt. Die Wärme, welche nöthig ist, die Temperatur eines Gramm Wasser um einen Centesimalgrad zu erhöhen, ist im Stande, das Gewicht eines Grammes um 423,55 Milligrm. zu heben. Es wird somit

$$\gamma = 9809.98.423550.1000$$

ausgedrückt in den üblichen absoluten Einheiten.

Berechnet man nun mit Benutzung dieser Zahlen die elektromotorische Kraft der Pincus-Kette, so findet man dieselbe

$$P = 109184.10^6$$

Wir wollen nun diese Zahl mit derjenigen, welche man für die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes bei Benutzung der oben angegebenen Werthe für α und γ bekommt, vergleichen.

Bekanntlich findet bei der Entwickelung des Stromes in der Daniell'schen Kette folgender Process Statt.

$$+ (ZnSO_4) - (HSO_4) + (HSO_4) - (CuSO_4).$$

Aus den Versuchen von FAVRE und SILBERMANN findet man folgende Wärmemengen für diese chemischen Verbindungen:

$$+ (ZnSO_4) - (HSO_4) = 19834$$
$$+ (HSO_4) - (CuSO_4) = 7512.$$

Es ist somit die gesammte Wärmemenge, die in der Daniell'schen Kette durch die stattfindenden chemischen Actionen entwickelt wird

$$= 27346.$$

Berechnet man mit Benutzung dieser Zahl die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes nach absolutem Maasse, so findet man dieselbe

$$D = 118365.10^6.$$

* Statt $\frac{32{,}6}{9}$

Setzt man nun die berechnete elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes = 1, so findet man die der Pincus-Kette

$$P = 0{,}922\ D.$$

Es dürfte nun noch eine Umsetzung dieser berechneten elektromotorischen Kräfte in die üblichen Siemens-Jacobi'schen Einheiten in der vorliegenden Frage von Interesse sein. Zu diesem Zwecke ist es nöthig, vorerst eine Relation zwischen diesen Einheiten aufzustellen.

Kohlrausch hat im Jahre 1869 im magnetischen Observatorium zu Göttingen Beobachtungen angestellt, um das Verhältniss der Siemens-Widerstandseinheit zu der absoluten Einheit festzustellen, und fand, dass

$$1 \text{ Siem. E.} = 9705.10^6 \frac{\text{mm}}{\text{sec.}}$$

Um das Verhältniss der Jacobi'schen und der Weber'schen Stromeinheit zu bestimmen, mögen folgende Angaben dienen.

Nach Jacobi ist diejenige Stromstärke als Einheit angenommen, welche in einer Minute 1 C.-C. Knallgas entwickelt.

Der Strom, dessen Intensität = 1 nach absolutem Maasse ist, zersetzt in einer Secunde nach den Versuchen von Weber

0,009376 Milligrm.

Wasser. Berechnet man nun, wie viele Milligramme Wasser durch die Jacobi'sche Stromeinheit zerlegt werden, so giebt das Verhältniss dieser Grössen das Verhältniss jener Masse.

Zu dieser Berechnung wurde nach Regnault die Dichte des

Wasserstoffes = 0,06926
Sauerstoffes = 1,10563 *

angenommen. Da das Gewicht von einem C.-C. Luft

= 1,29318 Kilo

beträgt, so ist das Verhältniss des Gewichtes der Luft zu dem des Wassers

773,288 : 1

und es ergiebt sich, dass 1 C.-C. Knallgas äquivalent ist

0,000536304 Grm.

Wasser. Es werden somit in einer Secunde vom Strome, dessen Intensität = 1 nach dem Jacobi'schen Maasse ist,

0,0089384 Milligrm.

Wasser zersetzt. Es ergiebt sich somit das Verhältniss der chemischen Stromeinheit zu der der absoluten, wie

1,049 : 1.

Benutzt man die von Kohlrausch angegebene Relation zwischen der Siemens'schen und der absoluten Widerstandseinheit, und dieses eben berechnete Verhältniss der chemischen und absoluten Stromeinheit, so erhält man für die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes

$$D = 11{,}627$$

und für die elektromotorische Kraft der Pincus-Kette

$$P = 10{,}725.$$

Um diese theoretischen Bestimmungen experimentell zu prüfen, bediente der Vf. sich der Compensationsmethode mit Benutzung eines Du Bois'schen Compensators. Als compensirende Kette wurde ein Bunsen'sches Element benutzt, welches nach einander eine Daniell'sche und dann eine Pincus'sche Kette compensirte. Aus

---

* Zeuner: „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie". 2. Aufl. S. 105.

diesen Versuchen wurde dann das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte dieser Ketten bestimmt, und es ergab sich dafür die Relation

$$P = 0{,}907\ D,$$

eine Zahl, die mit der oben berechneten

$$P = 0{,}922\ D$$

nahe übereinstimmend, sofort benutzt wurde, um aus den bereits hinlänglich sicher experimentell festgestellten absoluten Werthen der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes

$$D = 12{,}04^{*}$$

den correspondirenden Werth für die Pincus'sche Kette abzuleiten. Man findet auf diese Art

$$P = 0{,}907 \times 12{,}04 \quad \text{also}$$
$$P = 10{,}92,$$

was mit dem oben berechneten

$$P = 10{,}725$$

sehr befriedigend stimmt.

Man hat sonach die in folgender Tabelle zusammengestellten berechneten und beobachteten Werthe der elektromotorischen Kräfte beider Ketten.

Kette	E Berechnet	E Beobachtet
Daniell	11,627	12,04
Pincus	10,725	10,92
P/D	0,922	0,907.

Vf. hat zu diesen Bestimmungen, wie oben schon bemerkt wurde, die Poggendorff'sche Compensationsmethode benutzt. Es scheint nun nothwendig, zur Rechtfertigung dessen Einiges beizufügen, zumal Bosscha dieselbe als unstatthaft zur Vergleichung der elektromotorischen Kräfte bezeichnete. (Sitzber. d. Wien. Akad. 1873. 109.)

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bestimmung des Dextrins in der Würze und im Biere. Das gegenwärtig in der Praxis übliche Verfahren besteht darin, das Dextrin durch Ueberhitzen der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefässe 6 Stunden lang auf 110 bis 115° zu erhitzen. Man bringt von der zu prüfenden Flüssigkeit mittels einer Vollpipette 10—20 C.-C. in ein starkwandiges Glasrohr, versetzt mit 1,5, resp. 3 C.-C. verdünnter Schwefelsäure, welche im Liter 160 Grm. wasserfreie Schwefelsäure enthält (sog. vierfach-normale Schwefels.) und schmilzt zu. Das Erhitzen findet im Oelbade Statt. Hiernach ist alles Dextrin in Zucker übergeführt. An Stelle der Glasröhren bedient man sich auch vielfach der sog. *Druckflaschen*. Diese sind starkwandige Glasflaschen von 50—100 C.-C. Inhalt, die sich in einem Drahtgestelle befinden, welches gestattet, die Flasche durch eine gegen den eben geschliffenen Halsrand derselben gepresste Glas- oder Metallplatte luftdicht zu verschliessen. Bei Anwendung solcher Druckflaschen werden die-

---

* Diese von v. Waltenhofen mittels der Compensationsmethode gefundene Zahl bezeichnet Wüllner (Bd. 4. 504) als die sicherste.

selben mit etwa 30—60 C.-C. der in angegebener Weise verdünnten und angesäuerten dextrinhaltigen Flüssigkeit beschickt und in einem einfachen Oelbade, welches jedoch gerade hier vortheilhaft mittels eines Thermostaten regulirt wird, wie angegeben erhitzt. Es leuchtet ein, dass die Handhabung dieser Druckflaschen wesentlich einfacher ist, als das Einschmelzen der Probe in ein Glasrohr. Ein über dem Deckel der Druckflasche befindliches dreilappiges federnes Messingblättchen beugt einem Zerreissen vermöge des inneren Druckes vor, indem die aufgeschraubte Metall- oder Glasplatte bei gehöriger Behandlung dadurch ventilartig wirkt. Die Dauer solcher Druckflaschen ist eine lange, während die Glasröhren jedes Mal verloren gehen. Ausserdem arbeitet es sich mit denselben schneller als mit den Glasröhren. — Nach dem sechsstünd. Erhitzen öffnet man das Gefäss, verdünnt den Inhalt auf das fünffache Volumen der dextrinhaltigen Flüssigkeit (excl. der zugefügten verdünnten Schwefels.) und führt in der so erhaltenenen Lösung die Zuckerbestimmung mittels der Fehling'schen Flüssigkeit aus. Die durch Abzug des präexistirenden Zuckers von dem gefundenen Gesammtzucker erhaltene, dem Dextrin entsprechende Zuckermenge wird durch Multiplication mit 0,9 auf Dextrin berechnet. (Pol. C.-Bl. **27.** 1055.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 50. **Chemisches Central-Blatt.** 10. December 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgang ist 7½ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. W. Siemens' *Pyrometer;* Bericht des Comité's der British Association. Das Siemens'sche Pyrometer dient zur Messung hoher Temperaturen. Diese Messung steht mit der Aenderung des Widerstandes im Zusammenhange, welchen ein Platindraht in Folge der Einwirkung der Hitze dem Durchgange des elektrischen Stromes entgegensetzt. Das Instrument besteht im Wesentlichen aus einer auf passende Weise geschützten Platindrahtspirale, welche so angeordnet ist, dass ihr Widerstand gemessen werden kann, während sie der zu ermittelnden Temperatur ausgesetzt ist. Es handelte sich zunächst um die Prüfung der elektrischen Beständigkeit des Pyrometers. Auf diesen Punkt hat sich die Aufmerksamkeit der Commission vorläufig beschränkt. Bei der Versammlung zu Brighton im Jahre 1872 hatte sie berichtet, dass ein Pyrometer, dessen Widerstand bei 10° C. mit 9,917 B. A. Einheiten begann, bei derselben Temperatur einen Widerstand von 10,502 zeigte, nachdem es wiederholt bis zum Rothglühen erhitzt worden war. Als höchst wahrscheinlichen Grund dieser Aenderung bezeichnete WILLIAMSEN die chemische Veränderung des Platins in Folge der combinirten Einwirkung der Kieselsäure des Porcellankernes, um welchen der Draht gewickelt war, und der reducirenden Luft innerhalb des schützenden schmiedeeisernen Rohres oder Mantels. Der Commission sind seit jener Zeit von SIEMENS zwei neue Pyrometer zur Verfügung gestellt worden, bei welchen, in der Hoffnung, jener Veränderung vorzubeugen, die Drahtspirale von einem Platinrohre umgeben ist, welches dieselbe von dem äusseren Eisenmantel trennt. Diese Zugabe scheint jedoch keine wesentliche Verbesserung zur Folge gehabt zu haben; denn der Widerstand des einen Pyrometers, welcher zuerst 9,920 bei 10° betragen hatte, stellte sich nach zweimaliger Erhitzung bis zum Rothglühen bei der nämlichen Temperatur auf 10,462; das zweite Pyrometer zeigte bei 10° Anfangs den Widerstand 9,988 u. bei der nämlichen Temperatur nach einmaliger Erhitzung den Widerstand 10,465. Es ist indessen recht leicht möglich, dass nach den ersten wenigen Erhitzungen eine geringe oder gar keine weitere Aenderung vorkommen würde; aber die Commission war im verflossenen Jahre nicht in den Stand gesetzt, eine genügende Anzahl von Versuchen anzustellen, um sich bezüglich dieses Punktes ein Urtheil bilden zu können. (Pol. J. **210.** 176.)

3. Anorganische Chemie.

Gust. Bischof, Ueber das *Reinigen des Wassers* und über die *Wirkung des Eisenschwammes auf unreines Wasser.* (Pol. Journ. **210.** 40.)

Em. Schöne, Ueber das Verhalten von *Ozon* und *Wasser* zu einander. Das Ozon wurde aus elektrolytischem Sauerstoffe durch dunkle Entladung bereitet, und dabei wurde ganz besonders Sorge getragen, dass der Sauerstoff keinen Stickstoff enthielt, welcher nach dem Zeugnisse mehrerer Chemiker durch das Ozon rasch zu Salpetersäure oxydirt

wird. Die Versuche ergaben Folgendes: 1. Ozon oxydirt Wasser nicht zu Wasserstoffsuperoxyd. 2. Ozon wird von Wasser in ziemlich bedeutendem Maasse absorbirt und zwar auch von Wasser von Zimmertemperatur. Das beobachtete Maximum war 0,0189 Grm. od. 8,81 C.-C. (reduc.) Ozon (Θ_3) im Liter [bei 18,2° C. und 741,5 Mmtr. Druck, sowie bei einem Gehalte von 4,93 Gewichts- oder 3,29 Volumproc. Ozon (Θ_3) im trocknen Gase]. Enthält der ozonisirte Sauerstoff etwas Stickstoff, so ist die vom Wasser absorbirte Menge Ozon geringer als unter sonst gleichen Umständen bei Anwendung stickstofffreien Gases. 3. Ozon erleidet in Berührung mit Wasser qualitativ keine Veränderung. 4. Beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffes durch Wasser wird der Ozongehalt des Gases vermindert. Beim einfachen Sammeln ursprünglich trocknen ozonisirten Sauerstoffgases in einer Wasserwanne beträgt die Ozonabnahme ungefähr den vierten Theil der vorher vorhanden gewesenen Menge. Beim längeren Durchleiten durch Wasser ist der Ozonverlust grösser. Eine Gesetzmässigkeit in der Abnahme des Ozongehaltes existirt nur insofern, als der Ozonverlust ein desto bedeutenderer ist, je längere Zeit u. mit je grösserer Oberfläche das Gas mit dem Wasser in Berührung ist. 5. Da beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffgases durch Wasser weit mehr Ozon aus ihm zum Verschwinden gebracht wird, als gleichzeitig vom Wasser absorbirt wird, und da die Ozonabnahme auch dann noch fortdauert, wenn das Wasser bereits mit Ozon gesättigt ist, so ist die Verminderung des Ozongehaltes nicht nur sehr unbedeutend durch die Absorption bedingt, sondern ist als eine Folge der zerstörenden Einwirkung des Wassers zu betrachten. 6. Beim ruhigen Stehen ozonisirten Sauerstoffgases in Berührung mit Wasser erfolgt bei Zimmertemperatur eine allmälige Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff, wobei nach etwa 3 Tagen der ursprüngliche Ozongehalt auf die Hälfte reducirt, nach 15 Tagen aber alles Ozon bis auf Spuren verschwunden ist. 7. Die Umwandlung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff, in Berührung mit Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur, ist von einer Raumausdehnung begleitet; dieselbe ist gleich dem Volumen, welches die Sauerstoffmenge, die das Ozon dem Jodkalium hätte abgeben können, einnehmen würde.

Schliesslich erwähnt Vf. noch die von ihm gemachte Beobachtung, dass Ozon, ohne zerstört zu werden, einige Zeit der Haut des menschlichen Körpers anhaftet. Wenn er, was bei seinen Versuchen häufig vorkam, in dem Wannenwasser, durch welches längere Zeit Ozon geleitet war, manipulirt hatte, so zeigten seine Hände den deutlichsten Geruch nach Ozon, der sich erst nach 1—2 Stunden wieder verlor. Dies erinnert an eine Beobachtung Houzeau's, nach der Ozon poröse Körper, wie Flanell und andere Gewebe, durchdringt und ihnen auf einige Zeit seinen Geruch mittheilt. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1224.)

Ferd. Fischer, Kann die *Verbrennung der Kohlen* durch Zuführung von Wasser befördert werden? Vf. zeigt durch Rechnung, dass der Zusatz von Wasser selbstverständlich nicht nur keinen Gewinn, sondern im Gegentheile einen Verlust von Wärme beim Verbrennen der Kohle bedingt und dass ebenso auch dadurch die Temperatur des Feuers wesentlich verändert werden muss. Es ist demnach eine Verschwendung von Brennmaterial, Kohlen vor dem Verbrennen mit Wasser zu begiessen, es sei denn, um feinen Kohlenruss zu nässen, damit derselbe leichter eine compacte Masse bilde und so den Zutritt der Luft weniger hindere, als wenn der Staub trocken aufgeschüttet wird; gewiss dürfte es sich empfehlen, diesen möglichst gesondert zu verwenden. Staubfreie Kohlen sollen stets trocken verbrannt werden. (Hannov. Wochenbl. für Handel und Gew.; Pol. J. **210.** 234.)

4. Organische Chemie.

Lobanoff, Ueber die *Jodderivate des Phenols*. Die nach der Methode von Körner dargestellten Jodphenole konnten durch wiederholtes Fällen aus der alkalischen Lösung nicht gereinigt werden und gab das Product bei —23° C. nur Spuren von Krystallisation. Geeigneter erwies sich zur Trennung der Jodphenole die Destillation derselben mit Wasserdämpfen. Hierbei geht zuerst das flüssige Jodphenyl (Metajodphenol von Körner) über, dann das feste (Orthojodphenol) und zuletzt Trijodphenol. Letzteres befindet sich in beträchtlicher Menge im Rückstande und kann demselben mit verdünntem Alkohole entzogen werden. Ausser den zwei schon von Körner erhaltenen Jodphenolen wird hierbei noch das dritte Jodphenol erhalten. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und findet sich daher theils in der wässerigen Lösung nach Fällung des Rohproductes, theils im überdestillirten Wasser, theils auch in der alkoholischen Lösung, aus welcher das Trijodphenol krystallisirt wurde. Zur Abscheidung desselben wurden diese Lösungen nach Zusatz von Kalilauge verdampft und mit Salzsäure gefällt. Es schmilzt bei 89° C. und löst sich gut in Wasser u. Aether, sehr leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In reinem Zustande krystallisirt es aus Aether in Nadeln, aus Alkohol in grossen sechsseitigen Tafeln, aus Schwefelkohlenstoff in kurzen dicken Prismen. Die Analyse erwies die Formel $\Theta_6H_5J\Theta$ (gef. 57,39 p. c. Jod, ber. 57,7 p. c.). Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieses Jodphenol identisch mit dem von Körner aus Paranitranilin erhaltenen Parajodphenol. Das andere feste (Ortho-) Jodphenol schmolz bei 64—66°. Es ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol u. Aether

und krystallisirt in glänzenden flachen Nadeln. Das flüssige Jodphenol erstarrte nicht bei —23°. Charakteristisch ist das Verhalten der drei Jodphenole zu Chlor und Salpetersäure. Während aus dem Parakörper weder durch Chlor noch durch Salpetersäure Jod ausgeschieden wird, reagirt das flüssige Jodphenol sehr leicht mit beiden. Aus dem Orthojodphenol wird dagegen durch Chlor kein Jod ausgeschieden, wohl aber durch Salpetersäure. Die Untersuchung der drei Jodphenole wird fortgesetzt. (Russ. Naturforschervers. in Kasan; Ber. Chem. Ges. **6**. 1251.)

S. Grucarevic und **V. Merz**, Ueber die Einwirkung von *Chlorbenzoyl auf Phenol.* Wird eine Mischung von 1 Mol. Phenol und (nicht ganz) 2 Mol. Chlorbenzoyl erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht (Phenylbenzoat), dann aber etwas Zink zugesetzt, so beginnt eine neue Salzsäureentwickelung. Nach ein Paar Stunden war auch der zweite Process vorüber und lag eine dunkle zähflüssige Masse vor, welche nicht mehr stechend, sondern bittermandelölartig roch. Die Destillation der Masse gab zunächst etwas blätterig erstarrende Substanz, dann folgte gelbliches und ziemlich bewegliches, später dunkleres und weniger flüssiges Oel; zurück blieb etwas Kohle. Beispielsweise lieferten 30 Grm. Phenol und 90 Grm. Chlorbenzoyl 60 Grm. öliges Destillat. Das Oel erstarrte nach einiger Zeit wenigstens theilweise. Es wurde in Aether-Weingeist gelöst; beim Abdunsten krystallisirten Blättchen, welche mit etwas kaltem Aether abgewaschen und hierauf aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation schossen wieder Blättchen an, dann folgte jedoch viel Oel. Die Zusammensetzung der Blättchen entsprach derjenigen des *Benzoats eines benzoylirten Phenols.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1245.)

Dianin, Einwirkung von *Eisenchlorid auf die isomeren Naphtole.* Fügt man zu der wässerigen Lösung der Naphtole eine Lösung von Eisenchlorid, so wird letzteres zu Chlorür reducirt, bis auf 2 Mol. Naphtol 1 Mol. Fe_2Cl_6 verbraucht ist; alsdann färbt sich die Flüssigkeit rosaroth. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein fester Körper aus. Die Reaction wurde quantitativ festgestellt u. geht sehr rein nach der Gleichung $2\,C_{10}H_8O - H_2 = C_{20}H_{14}O_2$. Die aus den zwei Naphtolen erhaltenen neuen Körper sind isomer. Der aus α-Naphtol (nach Schäffer) erhaltene bildet kleine farblose, silberglänzende, rhombische Blättchen und schmilzt bei 300°. Mit Eisenchlorid giebt er eine röthlich-violette Färbung, mit Salpeters. einen violetten Niederschlag. Der isomere Körper aus β-Naphtol krystallisirt aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in breiten, vierseitigen, unregelmässig zugeschärften Prismen und schmilzt bei 218°. Mit Eisenchlorid tritt eine grünliche Färbung ein, die beim Erwärmen in Roth und dann in Braun übergeht; Salpetersäure färbt dunkelgrün. Beide Isomeren sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform u. Benzol, leicht in Alkohol und noch mehr in Aether. Die Analyse ergab für beide die Formel $C_{20}H_{14}O_2$. Beide lösen sich in Alkalien, geben aber nur sehr unbeständige Salze. Durch Reductionsmittel (Zinn und Zink mit Salzsäure) findet keine Veränderung Statt. Wenn nun diese Reactionen darauf hinweisen, dass in diesen Körpern zwei Naphtalinreste durch Kohlenstoffaffinitäten verbunden sind, so scheint das Verhalten derselben bei der Destillation, wobei die entsprechenden Naphtole regenerirt werden, dem zu widersprechen. Wir wissen aber durch Zinin, dass das Benzoin beim Destilliren ebenfalls zu Bittermandelöl zerfällt. Wird das β-Product in Dampfform mit Luft durch erhitzte Röhren geleitet, so scheidet sich ein gelber Körper aus, der an das Naphtochinon von Hermann erinnert; aus dem β-Producte wurde derselbe nicht erhalten. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1252.)

S. Grucarevic und **V. Merz**, *Ketone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden.* In einer kurzen Notiz (C.-Bl. 1873. 230) haben die Vff. bereits hierauf aufmerksam gemacht. Sie berichten jetzt ausführlicher über die angestellten Versuche, welche zur Darstellung verschiedener Ketone geführt haben: α- und *β-Naphtylphenylketon* durch Erhitzen von Chlorbenzoyl und Naphtalin mit Zink (oder Eisen); *α-Dinaphtylketon* aus α-Chlornaphtoyl und Naphtalin mit Zink; *β-Dinaphtylketon*, ebenso unter Anwendung von β-Chlornaphtoyl; *Diphenylketon*, durch Erhitzen von Benzol mit Chlorbenzoyl und Zink (schwierig); *Tolylphenylketon* aus Chlorbenzoyl und Toluol mit Zink; *Cymylphenylketon* aus Camphercymol, Chlorbenzoyl und Zink. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1238.)

S. Grucarevic und **V. Merz**, *Spaltung einiger Ketone durch Natronkalk.* *α-Naphtylphenylketon* wurde durch Erhitzen mit überschüssigem Natronkalke theilweise in Naphtalin und Benzoësäure gespalten. Ebenso verhielt sich das *β-Naphtylphenylketon.* — *α-Dinaphtylketon* liefert ausser Naphtalin sowohl α- als β-Naphtoësäure. — *β-Dinaphtylketon* giebt nur β-Säure. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1246.)

Schalfejeff, Ueber das *Rautenöl.* Dasselbe ist bekanntlich ein Methylnonylketon u. giebt bei der Oxydation, der Regel von Popoff entsprechend, Essigsäure und Pelargons. Ausser anderen schon bekannten Derivaten der letzteren hat Vf. das Amid derselben dargestellt durch Erhitzen des Aethyläthers mit wässerigem Ammoniak auf 120—130° während mehrerer Tage. Das Amid bildet dünne rectanguläre Blättchen, schmilzt bei 92 bis 93° und löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1252.)

Golubeff, *Reduction des Nitrobenzils mit Zinn und Zink.* In salzs. oder essigs. Lösung

entsteht hierbei das *Amidobenzil*, $C_{14}H_{11}(NH_2)O$. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 94° und löst sich in 300 Thln. siedenden Wassers, sehr leicht in Alkohol. In feuchtem Zustande färbt es sich braun. Von den Salzen krystallisirt das in Wasser und Alkohol schwer lösliche schwefelsaure und oxalsaure in Nadeln, das am leichtesten lösliche salzsaure in silberglänzenden rhombischen Blättchen. Das Platindoppelsalz ist unbeständig. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1252.)

E. Mulder, Ueber die Synthese von *Harnsäure* und über *Isoharnsäure*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1233.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

Ad. Ott, Das *präservirte Fleisch* der englischen Colonien in Australien und Neu-Seeland auf der Wiener Weltausstellung. (Pol. J. **210**. 231.)

P. L. Simmonds, Die *essbaren Stärkemehle* des Handels, ihre Gewinnung und Anwendung. (Pharm. Journ. and Transact. **34**. 833 u. 853; Pol. J. **210**. 217.)

Trommer, Bereitung von *condensirter Milch*. Die Milch, welche für diesen Zweck stets nur aus gereinigten, gewaschenen Eutern der Thiere gemolken werden darf, ausserdem aber auch noch sehr sorgfältig durchgeseihet werden muss, wird zunächst bis zum Kochpunkt über freiem, rauchfreien Feuer erhitzt oder aufgekocht. Nach diesem wird die Milch noch einmal durch einen sehr feinen Durchschlag von Blech durchgeseihet und kommt dann in ein sogenanntes Wasserbad, wo sie unter Zusatz des gewöhnlichen raffinirten Zuckers, und zwar 6—7 Loth auf ein Quart Milch, unter stetem und gelindem Umrühren bis zur Consistenz eines dickflüssigen Syrupes eingedampft wird. Ein derartiges Wasserbad besteht aber aus nichts Anderem, als aus einem gewöhnlichen eisernen kesselartigen Gefässe, oder aus einem gewöhnlichen kupferen Waschkessel, in welchem ein zweites, mehr flaches Gefäss, das aus gewöhnlichem starken Weissbleche verfertigt sein kann, eingehängt wird Demnach muss der Durchmesser dieses Gefässes ungefähr 2—3 Zoll kleiner sein. Auch muss ferner das letztere mit einem besonderen ringförmigen, 5—6 Zoll breiten Rande versehen sein, der so hoch angebracht wird, dass dasselbe ungefähr um $^2/_3$ in den ersten Kessel hineinragt, und in diesem Rande, der auf dem Rande des äusseren Kessels fest aufliegen und mit diesem durch eine Zwischenlage von Tuch oder Leinwand und mittels einiger eisernen Klammern dicht verbunden sein muss, zugleich seinen Träger findet. Im Falle der äussere Kessel Handhaben besitzen sollte, die dem Aufliegen oder dem Schliessen dieses vorspringenden Randes ein Hinderniss darbieten, so muss selbstverständlich der letztere entsprechende Ausschnitte bekommen. Wird nun in den äusseren Kessel so viel Wasser gethan, dass seine Oberfläche noch einige Zoll von der äusseren Fläche des Bodens des zweiten Kessels entfernt bleibt und wird ferner, nachdem beide Gefässe möglichst dicht verbunden worden sind, Feuer unter den ersten Kessel gemacht, so ist das für diesen Zweck verlangte Wasserbad hergestellt. Die Temperatur einer in dem inneren Kessel befindlichen Flüssigkeit, in diesem Falle der Milch, kann selbstverständlich niemals höher werden, als die Temperatur des Wassers oder seiner Dämpfe des äusseren Kessels; es kann daher von einem Anbrennen der Milch hier nicht mehr die Rede sein. Im Gegentheile, die Temperatur der in einem derartigen Wasserbade zu verdampfenden Milch ist in der Regel 10—15° R. niedriger, als die des kochenden Wassers. Der Grund dieser Erscheinung liegt zum Theil in dem beständigen Umrühren der Milch, zum Theil aber auch darin, dass noch fortwährend, trotz aller Dichtheit, die man zwischen der Verbindung beider Kessel hergestellt zu haben glaubt, Wasserdämpfe aus dem äusseren Kessel entweichen. Die Gefahr einer zu grossen Spannung dieser Wasserdämpfe wird aber dadurch vollständig beseitigt. Dass aber unter diesen Umständen die Temperatur der zu condensirenden Milch in der Regel nicht höher steigt, als oben angegeben wurde, ist gerade ein Umstand, der ganz besonders zur Güte des Fabricates beiträgt. Was zunächst das Grössenverhältniss des zweiten oder inneren Kessels des Wasser- oder auch Dampfbades anbetrifft, so richtet sich dasselbe, und zwar sein Umfang, allerdings nach dem äusseren Kessel. Indessen muss der innere Kessel bei Weitem mehr flach als tief sein, indem die Verdampfung einer Flüssigkeit bei gleicher Temperatur eine um so grössere ist, je grösser die Oberfläche ist, welche dieselbe der Luft darbietet. Es muss indessen noch bemerkt werden, dass in diesem Falle ein sogen. Steigraum von mindestens 4 Zoll freibleiben muss, indem sonst beim Umrühren der Flüssigkeit sehr leicht etwas von derselben verloren gehen kann.

Während des Aufkochens der Milch muss das betreffende Wasserbad in voller Thätigkeit sein, um die heisse und noch einmal durchgeseihte Milch aufnehmen zu können, welche von jetzt ab ununterbrochen und regelmässig gerührt werden muss. Geschieht dies nicht, so bilden sich unlösliche Häute, was mehr oder weniger mit der Zerstörung der Fett- oder Butterkügelchen verbunden ist. Das Umrühren selbst geschieht bei kleinen Quantitäten mit einem hölzernen Spaten, bei grösseren hingegen mit einer sogenannten hölzernen Krücke. Bevor der Zusatz des Zuckers geschieht, wird derselbe ein wenig geläutert; dies geschieht einfach auf die Weise, dass man denselben mit ungefähr der Hälfte seines Ge-

wichtes Wasser eine Zeit lang kocht, abschäumt und die heisse Flüssigkeit durch Flanell seiht. Nachdem dieser flüssige Zucker bis auf mindestens 60° R. abgekühlt ist, wird er der Milch im Wasserbade zugesetzt. Der Zucker wirkt hier nur allein als Conservirungsmittel; denn dass derselbe zugleich auch einen süssen Geschmack ertheilt, ist hier Nebensache, umsomehr, als die Milch bereits ihren eigenen Zucker enthält, den sogen. Milchzucker.

Auch dürfte unter Umständen der Zusatz des (raffinirten) Zuckers die condensirte Milch etwas vertheuern, da der Zucker bekanntlich gegenwärtig theurer ist, als die festen Bestandtheile der Milch. Ohne Zucker hält es ausserordentlich schwer, selbst unter Beobachtung aller bis jetzt bekannten Conservirungsmethoden, die condensirte Milch gegen innere Verderbniss oder Zersetzung zu schützen. Auch lässt sich nicht wohl, um den Zweck der Conservirung vollständig erreichen zu können, jenes oben angegebene Verhältniss des Zuckers zur Milch bedeutend schmälern. Dagegen ist die Haltbarkeit einer nach des Verf. Vorschrift bereiteten condensirten Milch von der Art, dass es zur Aufbewahrung derselben gar nicht erst hermetisch verschlossener Gefässe bedarf. Das weiter unten angegebene einfache Verfahren der weiteren Aufbewahrung genügt vollständig.

Im Verlaufe der weiteren Condensation der Milch hat man nur darauf zu achten, dass die Temperatur derselben niemals über 70° R. steigt. Eine höhere Temperatur würde die Güte des Fabricates sehr beeinträchtigen. Man muss daher stets ein Thermometer in Gebrauch ziehen und, wenn es nothwendig sein sollte, durch Steuerung der Feuerung und fleissigeres Umrühren die Temperaturverhältnisse zu reguliren suchen. Hat die Flüssigkeit den gehörigen Grad der Condensation erreicht, was man unter anderem daran erkennt, dass dieselbe von dem Rührinstrumente nicht mehr in einem dünnen Strahle oder tropfenweise abfliesst sondern vielmehr in grösseren zusammenhängenden Massen herabfällt, so wird zugleich zur Füllung derselben in passende Gefässe geschritten. Diese letzteren bestehen in nichts anderem, als in einfachen Blechbüchsen, welche bekanntlich haltbarer als Glasgefässe sind, mit gut schliessbaren Deckeln versehen, deren Seitenwand höchstens 6—8 Linien breit zu sein braucht. Die Grösse dieser Blechbüchsen kann ganz willkürlich genommen werden; indessen ist es zwekmässig, nicht unter 1 Pfund und nicht über 2 Pfund Inhalt zu geben. Was die Form anbetrifft, so ist es am zweckmässigsten, das Verhältniss des Durchmessers zur Höhe $= 2^1/_2 : 4$ zu wählen. Dabei ist noch zu erwähnen, dass dergleichen Büchsen und deren Deckel mit Sodalauge zuvor gehörig gereinigt sein müssen, und dass sie ferner kurz vor ihrem Gebrauche einige Secunden lang einer starken Hitze ausgesetzt werden, wobei jedoch das Zinn oder das Loth derselben nicht schmelzen darf. — Sind die betreffenden Büchsen bis zum Rande mit der condensirten Milch gefüllt, so bleiben sie bis zum vollständigen Erkalten (aber nur bis auf die gewöhnliche Temperatur, 15—18°) ruhig stehen. Während dieser Zeit hat sich ihr Inhalt auf mehrere Linien zusammengezogen; dieser dadurch oberhalb der condensirten Milch entstandene Raum wird nun mit einer heissen concentrirten, geläuterten Zuckerflüssigkeit vollständig gefüllt, dann die Büchse sogleich mit dem Deckel verschlossen, der zuvor recht passend gemacht werden muss, und hierauf die Fuge zwischen Deckel und Büche von aussen, soweit sie nämlich sichtbar ist, mit einem Teig von Mehl und heissem Wasser zugestrichen. Dabei darf aber die Büchse niemals aus ihrer verticalen oder aufrechten Lage gebracht werden. Nach einiger Zeit wird dann noch ausserdem ein einige Linien breiter Papierstreifen der mit einem ähnlichen dicken und heissen Kleister zuvor bestrichen worden ist, rings um jene Fuge gelegt. Ist dieser Verband gehörig trocken geworden, so kann die Büchse in jegliche Lage gebracht werden. Damit aber der Deckel ohne besondere Kraftanstrengung leicht abgenommen werden kann, so thut man wohl, wenn man den äusseren Rand der Büchse, soweit der Deckel überfasst, mit reiner, frischer, geschmolzener und wieder erkalteter Butter vor dem Verschliessen bestreicht.

Die in der beschriebenen Weise aufbewahrte condensirte Milch hält sich ganz vortrefflich, und ist dieselbe unter genauer Beobachtung aller hier mitgetheilten Vorschriftsregeln bereitet, so bildet sie ein Fabricat, das sich nicht allein mit kaltem oder warmem Wasser in jedem Verhältniss leicht mischen lässt, sondern es unterscheidet sich auch ein derartiges Gemisch von einer frischen, zuvor ausgekochten, event. wieder erkalteten Milch durchaus in nichts anderem, als in seinem bedeutend süsseren Geschmack. Dies dürfte aber wohl schwerlich derselben zum Nachtheil gereichen! Da in einem preussischen Quart der gewöhnlichen unverfälschten Milch $9^1/_2$ Loth feste Milchbestandtheile angenommen werden können, und ferner die nach Verfs. Vorschrift bereitete condensirte Milch noch immer 25—30 Procent Wasser enthält und ausserdem auf das Quart Milch 7—8 Loth Zucker genommen worden sind, so gehören selbstverständlich mindestens 20—22 Loth von dieser condensirten Milch dazu, um mit Hülfe eines Quart Wassers eine Flüssigkeit zu erzeugen, welche ein Quart unverfälschter gewöhnlicher Milch in Betreff der eigentlichen Milchbestandtheile zu ersetzen im Stande ist. (Bernische Bl. f. Landwirthsch.; Pol. J. **210.** 61.)

7. Analytische Chemie.

M. Koppmayer, *Bestimmung des Schwefels im Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl.* Das Wesentliche der von dem Vf. in Anwendung gebrachten Methode besteht in Folgendem: Der Schwefel des zu untersuchenden Materiales wird in Schwefelwasserstoff übergeführt und dann in eine Absorptionsflüssigkeit, welche in diesem Falle eine titrirte Lösung von Jod in wässeriger Jodkaliumlösung ist, geleitet. Man trachtet hierbei den Schwefelwasserstoff vollständig in dieser Flüssigkeit, in welcher dann die bekannte Zersetzung ($SH + J = JH + S$) stattfindet, zurückzuhalten und zu bestimmen. Letzteres wird geschehen können, wenn die Menge des nicht veränderten Jodes der Absorptionsflüssigkeit durch Titrirung mit einer wässerigen Lösung unterschweflichsauren Natrons festgestellt ist. Um sich Rechnungen zu ersparen, richtet man sich die beiden Flüssigkeiten gleich so vor, dass 1 C.-C. der Lösung von unterschwefligsaurem Natron, genau durch 1 C.-C. Jodlösung zersetzt wird und genau 0,01 p. c. Schwefel des untersuchten Materiales entspricht. Werden 10 Grm. Roheisen u. dgl. zur Analyse verwendet, so wiegt davon 0,1 p. c. 0,001 Grm. Es soll nun durch 0,01 p. c. Schwefel = 0,001 Grm. genau 1 C.-C. Jodlösung verbraucht werden; folglich muss 1 C.-C. dieser Lösung an freiem Jod enthalten $\frac{127}{16} . 0{,}01 = 0{,}0079375$ Grm. oder der Liter 7,9375 Grm. Da aber auch 1 C.-C. der Lösung von unterschwefligsaurem Natron durch 1 C.-C. Jodlösung vollständig zersetzt werden soll, und die Zersetzung nach der Formel $2\,(NaOS_2O_2 + 10\,aq.) + J = NaJ + NaOS_4O_5 + 10\,aq.$ vor sich geht, so ergiebt sich die Menge x des zum Liter zu lösenden unterschwefligsauren Natrons aus der Gleichung $248 : 127 = x : 7{,}9375$; $x = 15{,}05$ Grm. *Ausführung.* Von dem zu untersuchenden Roheisen, Stahl u. dgl. werden 10 Grm. im möglichst zerkleinerten Zustande (am besten sind feine Bohrspäne, oder, wo diese, wegen zu grosser Härte des zu untersuchenden Materiales, nicht zu erhalten sind, das durch ein engmaschiges Netz gesiebte Pulver aus dem Stahlmörser) in einen circa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Liter fassenden Glaskolben gebracht. Der Kolben wird mit einem Korkstopfen verschlossen, in welchem sich drei Bohrungen befinden. In eine dieser Bohrungen wird ein rechtwinkelig gebogenes, mit einem Absperrhahn (A) versehenes Glasrohr bis an den Boden des Glaskolbens geschoben und mit einem Wasserstoff-Entwickelungsapparate in Verbindung gesetzt. In die zweite der Bohrungen wird ein ca. 50 C.-C. fassender Kugeltrichter mit eingeschliffenem Glasstöpsel und Absperrhahn (B) ebenfalls bis an den Boden des Glaskolbens gesteckt, und durch die dritte Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Gasentwickelungsrohr (C), welches mit einem Absorptionsapparate (D) in Verbindung steht. Letzteres besteht im Wesentlichen aus einem 8—9 Mal wellenförmig gebogenen Glasrohr, dessen Biegungen kugelförmig erweitert sind. Es ist schräg aufwärts gerichtet und wird mit einer genau abgemessenen Menge, z. B. 15 C.-C., der oben erwähnten Jodlösung gefüllt, welche sich in den einzelnen wellenförmigen Ausbiegungen vertheilt. Wenn nöthig, verdünnt man die Jodlösung noch so weit mit Wasser, dass der Absorptionsapparat bis etwa auf drei Viertel gefüllt erscheint. Ist dies geschehen, so wird über denselben ein Kasten gestürzt, um die lichtempfindliche Absorptionsflüssigkeit vor der Einwirkung der Sonnenstrahlen zu schützen. Wenn der Apparat auf die angegebene Weise vorgerichtet ist, wird durch denselben Wasserstoffgas so lange durchgeleitet, bis man die Ueberzeugung hat, dass alle atmosphärische Luft verdrängt ist. Ist dies geschehen, so schliesst man den Hahn (A), öffnet den Hahn (B) des Kugeltrichters und erwärmt die Kugel so lange, bis einige Tropfen der darin befindlichen Salzsäure in den Glaskolben auf das Roheisen u. dgl. gelangen. Wenn das geschehen ist, so schliesst man (B) wieder. Durch die Zersetzung des zu untersuchenden Materials mit Salzsäure beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Die entweichenden Gase gelangen in den Absorptionsapparat (D) und glucken in Gestalt von Blasen eine nach der anderen durch die darin befindliche Flüssigkeit. Die oftmalige Berührung und der wiederholte Durchgang der einzelnen Gasblasen durch die Absorptionsflüssigkeit, bewirken eine vollständige Aufnahme und Zersetzung des Schwefelwasserstoffes. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so erwärmt man die Kugel von Neuem, öffnet den Hahn (B) und lässt abermals Salzsäure in den Kolben gelangen, schliesst dann den Hahn (B) wieder, lässt die Gasentwicklung vor sich gehen, und wiederholt die Operationen so lange, bis endlich alle Salzsäure in den Glaskolben getrieben ist. Hat dann endlich die Gasentwickelung aufgehört, so erwärmt man den Kolben bis zum Kochen der darin befindlichen Flüssigkeit, um die Lösung zu beschleunigen und absorbirtes Schwefelwasserstoffgas auszutreiben. Bei grauem Roheisen ist nach dieser Operation Alles vollständig zersetzt, bei Weisseisen, Spiegeleisen, Schmiedeeisen und Stahl hingegen in den seltensten Fällen. Um dies aber auch hier zu bewerkstelligen, füllt man den Kugeltrichter mit destillirten Wasser und lässt auf dieselbe Weise, wie früher Salzsäure, jetzt dieses in den Kolben treten und zwar so lange, bis auch das untersuchte Material in der auf diese Weise verdünnten Salzsäure gelöst resp. zersetzt ist. Hat man dann auch hier zum Schlusse erwärmt und fängt die Absorptionsflüssigkeit an gegen (C) in dem Maasse zurückzusteigen,

als der Kolben erkaltet, so öffnet man den Hahn (A) wieder, und leitet auf's Neue so lange Wasserstoff durch den Apparat, bis alle in demselben befindlichen Gase von diesem verdrängt sind. Ist dies geschehen, so giesst man sorgfältig den Inhalt des Absorptionsapparates in ein Becherglas und wäscht mit destillirtem Wasser, das man durch das Absorptionsrohr (D) mit der Spritzflasche zugiesst und durch Neigen nach unten hin glucken lässt, nach, und vereinigt die Waschwässer mit der Absorptionsflüssigkeit. Sodann giesst man von der auf früher erwähnte Weise bereiteten Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu, bis alles Jod in Jodwasserstoff umgewandelt ist, was an der eintretenden Entfärbung der durch Jod gelbgefärbten Flüssigkeit leicht erkannt werden kann, da diese Reaction sehr empfindlich ist, und ein Tropfen der einen oder anderen der obigen Lösungen hinreicht, um die Flüssigkeit zu entfärben oder wieder zu färben. Die Differenz von den C.-C. der Absorptionsflüssigkeit und den bis zur Entfärbung verbrauchten C.-C. der Lösung von unterschwefligsaurem Natron giebt direct den Schwefelgehalt des untersuchten Materiales in Einhundertel Procenten. Hätte man z. B. 15 C.-C. Jodflüssigkeit in den Absorptionsapparat gegeben und 10 C.-C. der Lösung vom unterschwefligsauren Natron bis zur Entfärbung verbraucht, so enthält das untersuchte Roheisen 0,05 p. c. Schwefel.

Um sich zu überzeugen, ob vielleicht Schwefel in dem Kolbeninhalte zurückbleibt, wurde die Flüssigkeit von dem festen Rückstande desselben durch Filtration getrennt. Weder im Filtrate, noch in dem mit kohlensaurem Natron und Salpeter aufgeschlossenen Rückstande konnte selbst bei kupferreichen Roheisensorten und bei der sorgfältigsten Untersuchung eine Spur Schwefelsäure nachgewiesen werden. Es scheint daher die Annahme, dass bei kupferhältigen Roheisensorten der Schwefel vorherrschend an Kupfer gebunden sei, nicht stichhaltig zu sein, da doch das in Salzsäure so gut wie unlösliche Schwefelkupfer, bei dem festen Rückstande sich befinden, und nach dem Aufschliessen mit kohlensaurem Natron und Salpeter der Schwefel desselben in Form von Schwefelsäure gefunden werden müsste. Die Schwefelbestimmung eines Roheisens u. dgl., auf oben beschriebene Weise durchgeführt, erfordert drei Stunden Zeit und giebt genaue Resultate. Die Absorptionsflüssigkeiten an einem kühlen, vor Sonnenlicht geschützten Orte, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, halten sich lange Zeit unverändert, und zeigen kaum vor 2 Monaten eine nachweisbare Veränderung ihres Gehaltes. (Pol. J. **210.** 184.)

8. Technische Chemie.

Salvetat, Bericht über **Pollard's** neues System von *Muffeln zum Einbrennen der Malereien* auf Porcellan, Fayence und Glas. (Pol. J. **210.** 66.)

J. J. Coleman, Ueber die Anwendung der *Mineralöle als Maschinenschmiere.* (Bull. Soc. d'Enc. **20.** 560; Pol. J. **210.** 195.)

Heinr. Schwarz, Die *Producte der trocknen Destillation* auf der Wien. Weltausstell. 1873. (Pol. J. **210.** 205.)

Gintl, Die Fortschritte der *Zündholzindustrie* seit dem Jahre 1867. (Ber. üb. d. Zündwaaren und Explosivstoffe auf d. Wien. Ausstell.; D. Ind.-Ztg. 1873. 475.)

Mor. Vollmar, Ueber die Anwendung der *Raseneisenerze* von Budin in Böhmen zum *Reinigen des Leuchtgases* und die nachherige Verwerthung der mit Schwefel beladenen Masse. Einige Stunden südlich von Teplitz, unweit der Stadt Budin, finden sich ziemlich mächtige Lager von Raseneisenerzen, die schon seit mehr als 20 Jahren von dortigen Bauern ausgeschlämmt, als Ocker in den Handel gebracht wurden. Vf. hat diese zu dem oben genannten Zwecke in Anwendung zu bringen gesucht. Die Erze werden in gröblich gesiebter feiner Kiesform geliefert und können in diesem Zustande sofort in die Reiniger gebracht werden. Doch ist eine genügende Anfeuchtung unerlässlich nothwendig. Man mischt sie mit $\frac{1}{2}$—1 p. c. Aetzkalk, um eine mehr oder minder saure Beschaffenheit der Erze in Folge ihres Vorkommens auf alaunhaltigen Schichten zu beseitigen. Der Gehalt dieser Reinigungsmasse an Eisenoxydhydrat ist mehr als doppelt so gross als beste aus Eisenvitriol und Kalk bereitete Laming'sche Masse. Letztere enthält nämlich, wie Vf. darthut, 30 p. c. Eisenoxydhydrat, während jene Erze mindestens 70 p. c. enthalten. Daraus folgt, dass der Schwefelgehalt dieser Reinigungsmasse, nachdem sie völlig damit beladen ist, wesentlich höher sein muss, als der der Laming'schen Masse.

Ist es schon bisher möglich gewesen, die mit Schwefel beladene Reinigungsmasse, da, wo Schwefelsäurefabriken in der Nähe sind, diesen zuzuführen, so werden die Schwefelsäurefabriken eine an Schwefel noch reichere Masse gewiss um so lieber beziehen und um so höher bezahlen. Kleine Gaswerke aber können eine darartige Verwerthung nicht erzielen, da das Quantum zu Waggonladungen nicht zureicht und die Entfernung den Preis zu sehr reducirt. Der Vf. ist nun durch seine Versuche auf andere, überall ausführbare Verwendungen gekommen. Vor Allem muss die aus dem Betriebe ausrangirte Masse gut ausgetrocknet werden; dann wird das feinere Pulver abgesiebt, der gröbliche Rückstand in einer an einer Kurbel um ihre Achse drehbaren Tonne mit eisernen Kugeln gemahlen und ebenfalls gesiebt. Das so erhaltene Pulver ist nun zu folgenden Zwecken verwendbar:

1. Mit der Hälfte bis gleichen Theilen seines Gewichtes fein gesiebter Eisenfeilspäne vermischt und mit Wasser angeknetet, erhärtet das Gemisch sehr bald und ist schon nach 24 Stunden steinhart; es eignet sich also vorzüglich zum Kitten in Eisen, Stein oder Holz. Noch sicherer wirkt das Gemisch, wenn man sich statt des Wassers des Glycerins bedient, wie solches in unreiner Form aus den Gasuhren ausgeschieden wird, da das Glycerin den Kitt länger feucht hält. 2. Mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefel zusammengeschmolzen, bildet sich eine noch giessbare Masse, die ebenfalls als Kitt da brauchbar ist, wo man sich gewöhnlich des reinen Schwefels bedient. Man schmilzt zu diesem Zwecke erst den Schwefel in einem eisernen Gefässe, bis er sich zu verdicken anfängt und rührt dann die sehr ausgetrocknete pulverige Masse nach und nach ein, wobei ein Aufschäumen eintritt, weshalb man das Gefäss genügend gross zu wählen hat. So geschmolzene Masse lässt sich in Formen giessen, und es werden Versuche mit so dargestellten Platten bezüglich der Haltbarkeit und Durchlässigkeit angestellt. Es würde dies ein sehr brauchbares Material zum Ausmauern von Düngerstätten, Aborten u. dergl. darbieten. 3. Endlich hat die trockne u. fein gepulverte Schwefeleisenmasse die merkwürdige Eigenschaft, sich in der Hälfte ihres Gewichtes kochenden Steinkohlentheeres so vollständig zu lösen, dass die heisse Masse noch vollkommen dünnflüssig und streichbar bleibt und daher als bester Dachpapp-Anstrich und überall da brauchbar ist, wo man Theer und Asphalt anzuwenden pflegt. Man kann diese Theermasse auch noch dicker kochen, mit Sand u. dgl. vermischen und zu Betonirungen, Trockenlegung von Mauerwerk, zum Bestreichen von Gas- und Wasserröhren in feuchten Lagen überhaupt sehr vielseitig verwenden. Feuergefährlich ist der Anstrich nicht mehr und nicht weniger als gewöhnliche Dachpappe, da Versuche an damit bestrichenen und angezündeten Holzspänen zeigten, dass nur diejenigen Theile der Späne hell brannten, die vom Anstriche freigelassen wurden, während die Flamme, beim Anstriche angekommen, alsbald verlöschte.

Nächst diesen Verwendungen der überschwefelten Reinigungsmasse stehen noch anderweite in Aussicht, worüber die Versuche fortgesetzt und seiner Zeit in den technischen Blättern veröffentlicht werden sollen. In der Erwartung, dass solches Material nach und nach ein gesuchter Artikel werden wird, macht der Vf. die Gasanstalten, welche Eisenerz verwenden, darauf aufmerksam, die nicht mehr zum Reinigen brauchbare Masse möglichst vor Verunreinigungen, vor Vermengung mit Schutt und anderen Abfällen gesichert, wenn auch im Freien aufzubewahren, um dieselbe dann entweder für die eigene Regie oder auf Nachfrage jederzeit zur Verfügung zu haben.

Schliesslich möchte der Vf., um dieses Material kürzer zu bezeichnen, dafür einen bestimmten Ausdruck, vielleicht die Benennung *Sidrothion* empfehlen, abgeleitet von *σίδηρος*, Eisen, und *θεῖον*, Schwefel. (Journ. für Gasbel. 1873. 368; Pol. J. **210**. 191.)

Hatzfeld, Neue *Imprägnirmethode des Holzes*. Bei Lösung der Frage, auf welche Weise Holz am besten gegen die Einflüsse der Witterung oder die des umgebenden Erdreiches geschützt werden könnte, waren stets zwei Punkte ins Auge zu fassen: 1. die passendste Präservativ-Substanz aufzufinden, 2. eine einfache, praktische Methode aufzustellen, mittels welcher das Holz bis auf's Mark oder doch wenigstens bis auf eine bedeutende Tiefe durchtränkt werden kann. Zwar ist man durch die Methode Boucherie (Gewicht einer bedeutenden Flüssigkeitssäule), sowie durch das Verfahren von Bréaut, Fleury, Peronnet u. A. (Druck in geschlossenem Gefässe) dahin gelangt, das Holz bis zu einem sehr zufriedenstellenden Grade zu imprägniren, allein desto weniger glücklich war man bisher in der Wahl der Imprägnirsubstanz. Einige, welche meinten, das Verfaulen des Holzes müsse der Thätigkeit vegetabilischer und animalischer Parasiten zugeschrieben werden, haben das Holz mit Gift (Zinkchlorid, Kupfervitriol) zu imprägniren versucht. Nur die letztere Substanz ist noch bei einigen Administrationen in Frankreich in Verwendung. Aber alle solche lösliche Salze können nur eine kurze Zeit wirksam bleiben, da sie nothwendiger Weise in Folge der Luft- oder Bodenfeuchtigkeit, des Regens etc. nach einer gewissen Zeit verschwinden. Andere nahmen Patente darauf, das Holz mineralisch zu imprägniren, und zwar durch die successive Wirkung zweier Körper, welche ein unlösliches Salz bilden: phosphorsaures Eisensalz, schwefelsauren Baryt, Eisen-Silicate u. s. w. Allein im Allgemeinen hatten diese Methoden stets den Nachtheil, dass durch die schädliche Wirkung der bei der Zersetzung und Salzbildung frei werdenden Säuren die Holzfaser in ihrer Zusammensetzung angegriffen wurde; deshalb ist auch keines dieser Verfahren im Gebrauch geblieben. Später adoptirte man das in England sehr eingebürgerte Imprägniren mit Kreosot. Allerdings wirkte man dadurch der Fäulniss entgegen, allein das Holz zu erhärten war man dadurch nicht im Stande. Ausserdem ist dieses Verfahren sehr theuer, die Operation schwierig, die Apparate sehr kostspielig; grösste Langsamkeit erforderlich; es muss durch fortwährende Analysen untersucht werden, ob sich die Flüssigkeit noch in dem richtigen Zustande befindet und ausserdem ist die grosse Feuergefährlichkeit eine unangenehme Zugabe.

Hatzfeld, ein Industrieller in Nancy, hatte schon längst sein Augenmerk darauf gerichtet, dass Eichenholz sich vor Allem gut halte; hatte man doch im Jahre 1830 in Rouen

Eichenpiloten ausgegraben, welche nachweislich im Jahre 1150 gesetzt worden waren, die nicht nur schwarz wie Ebenholz, sondern auch von einer ganz erstaunlichen Härte waren. Hatzfeld führte diese Eigenschaft des Eichenholzes auf seinen aussergewöhnlichen Reichthum an Gerb- und Gallussäure zurück und ist der Ansicht, dass die so reichlich vertretene Gerbsäure auf die Holzfaser eine ganz ähnliche Wirkung hervorbringe, wie die Lohe auf animalische Häute, dass sie nämlich harte, unlösliche und undurchdringliche Zusammensetzungen bilde, welche ohne Aenderung den Einflüssen der Hitze wie der Feuchtigkeit Widerstand leisten können. Die dunkle Färbung hat ja die Chemie längst als Ergebniss der Verbindung der Gallussäure des Holzes mit den in jedem Boden mehr oder weniger vorhandenen Eisenoxyden hingestellt. Und diese gerb- und gallussauren Eisenoxyde hält Hatzfeld für das beste Präservativ gegen Fäulniss. Er schlägt deshalb vor, das Holz mit Gerbsäure und dann mit einer Lösung von holzessigsaurem Eisensalze zu imprägniren und so gewissermassen die Hölzer gleich in dem Zustande in die Erde zu setzen, in welchem wir sie andernorts nach Jahrhunderte langem Aufenthalte aus der Erde gezogen haben. Diese Methode hat auch den grossen Vortheil der Billigkeit und sind die angewandten Säuren der Holzfaser durchaus nicht schädlich. Die französische Telegraphen-Verwaltung macht in diesem Augenblicke Versuche im Grossen mit dieser neuen Methode und zwar auf der Linie Nancy-Vezelise. Die Versuchsstation selbst befindet sich auf den Holzbauplätzen von Hatzfeld in Nancy. (Gaz. des Arch. et du bât. Nr. 13; durch Pol. J. **210**. 77.)

C. Reich, Ueber den *Lichtdruck*. Das Präpariren der Druckplatten sieht sich ungemein leicht und harmlos an — wehe dem, der dem tückischen Material allzusehr vertraut. Als Druckplatten sind Spiegelplatten zu verwenden, solche von belgischem Glase sind die besten und verbinden sich mit der darauf zu bringenden Schicht am festesten. (Die Mischungsverhältnisse der Materialien zur Glasfabrication, die in den verschiedenen Fabriken auch verschieden genommen werden, scheinen auf die Haltbarkeit der Schichte Einfluss zu haben.) Dünnes Glas ist dem dicken vorzuziehen, dickere Glasplatten widerstehen zwar der atmosphärischen Feuchtigkeit mehr, aber müssen auch länger bei den später vorzunehmenden Operationen im Trockenofen verweilen, während dünnere Glasplatten rascher trocknen, was ein schätzenswerther Vortheil ist. Selbstverständlich müssen die Glasplatten ausserordentlich gut gereinigt werden (am besten mit Salpetersäure); die zum Abreiben der Platten nöthigen Tücher müssen, damit alle Spuren von Fett und Schmutz daraus sorgfältig entfernt werden, mit Pottasche oder Soda tüchtig ausgekocht und mit reinem Wasser nachgespült werden.

Die nunmehr folgenden Operationen müssen in einem nur von gelbem Lichte erleuchteten, vollkommen staubfreien Locale vorgenommen werden. 1 Thl. Gelatine, 1 Thl. Albumin, 8 Thle. destill. Wasser, $^1/_4$ Loth zweifach-chromsaures Kali werden gemischt, filtrirt und mit dieser Lösung die Glasplatten übergossen (von der Lösung bleibt nur sehr wenig auf der Glasplatte zurück), die Glasplatten hierauf in einem Trockenkasten bei 60° R. getrocknet. Nach dem vollständigen Trocknen wird die Schichtseite mit einem schwarzen Tuche bedeckt und die Glasseite der Platte ungefähr dreissig Minuten dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt. Das zweifach chromsaure Kali hat die Eigenschaft, organische Substanzen, denen es beigesetzt ist, im Tageslichte zu verändern und unlöslich zu machen. Obige Manipulation hat also den Zweck, eine sehr feste und innige Verbindung der Glasfläche mit der aufgegossenen Schichte herzustellen, ferner das Durchdringen der Feuchtigkeit (beim Druck) bis auf die Oberfläche des Glases zu verhindern. Man muss ein zu weit getriebenes Belichten dieser ersten Schichte zu vermeiden suchen, die Schichte muss einen geringen Grad von Löslichkeit oder Klebrigkeit behalten und darf sich gegen die zweite aufzutragende Schichte nicht abstossend verhalten.

Die belichtete Glasplatte wird nun in öfter gewechseltes Wasser gelegt, wodurch sich alles nicht reducirte Chromsalz löst und die Platte nun farblos und durchsichtig erscheinen lässt. Alsdann werden 1 Thl. Gelatine, $^1/_3$ Thl. Hausenblase, 8 Thle. Wasser, $^1/_3$ Loth zweifach-chromsaures Kali gelöst, filtrirt und neuerdings auf die vorher ausgewaschene, getrocknete und etwas angewärmte Platte gebracht. — Je dicker dieser Aufguss gemacht wird, je heisser derselbe getrocknet und je mehr Luftzutritt beim Trocknen stattfinden kann, desto grobkörniger wird der Druck. (Auch kräftiges Licht beim Copiren, sowie das Alter der Platten haben Einfluss auf das Korn.) Aeltere Platten geben feineres Korn, Sonnenlicht giebt feineres Korn als zerstreutes. Die Platte wird nun bei circa 60° R. getrocknet, was je nach Grösse derselben 2—4 Stunden in Anspruch nimmt. Nach erfolgtem Trocknen wird die Rückseite der Glasplatte mit einem schwarzen Tuche bedeckt, auf die Schichtseite ein gut entwickeltes photographisches Negativ gelegt und dem Tageslichte ausgesetzt. Selbstverständlich muss das Aufgiessen und Trocknen der Schicht in nur von gelbem Lichte beleuchteten Raume geschehen. Nach hinreichender Belichtung erscheint das Bild braun auf gelbem Grunde. Die Platte wird nun in Wasser gelegt, das Wasser so oft gewechselt, bis alles chromsaure Kali aus der Leimschicht entfernt ist. Man bemerkt jetzt auf der Platte ein ungemein zartes und detaillirtes Relief, die lichten Bildstellen sind am stärksten angeschwollen, diese Stellen waren durch das Negativ vor dem Lichte

geschützt, die Gelatine ist also unverändert geblieben und schwillt im Wasser auf, verhält sich auch beim Druck gegen die fette Farbe abstossend. Die tiefsten Schatten sind dagegen vollständig unlöslich durch die Lichtwirkung geworden, sie stossen das Wasser ab und sind nun geneigt, fette Farbe anzunehmen.

Ist die Platte genug ausgewaschen und getrocknet, so kann zum Drucke geschritten werden. Zu diesem Zwecke wird eine dicke Spiegelplatte, die etwas grösser, als die Druckplatte sein muss, auf einen recht eben geschliffenen Stein aufgegypst. (Ist der Stein nicht ganz schön flach geschliffen, so bricht natürlich die Glasplatte beim Drucke entzwei.) Der Stein mit der dicken Spiegelplatte wird in die Presse gebracht, auf die Glasplatte einige Tropfen Wasser gespritzt und die Druckplatte aufgelegt, dieselbe hält durch Adhäsion sehr fest. Mit einem reinen Schwamme wird die Platte angefeuchtet und mit einer sehr feinen, gut gearbeiteten Kreidewalze mit Kreidefarbe eingeschwärzt, bis das ganze Bild klar, rein und deutlich erschienen ist. Das Druckpapier (Kupferdruckpapier oder Kreidepapier eignet sich am besten) wird aufgelegt, einige Bogen Maculatur darüber und bei sehr leichter Spannung durchgezogen. Das Papier muss die Farbe bei einer richtig behandelten Platte vollständig abheben; es darf keine sichtbare Spur von Farbe auf der Platte zurückbleiben. Die Platte wird mit Wasser und etwas Terpentinöl gereinigt, das überflüssige Wasser schnell und sauber abgewischt und neuerdings eingeschwärzt. Wassertropfen, die, wenn auch nur ganz kurze Zeit, auf der Platte stehen bleiben, zeigen sich auf dem Drucke, verlieren sich aber nach einigen Abzügen; überhaupt ist ein Ruiniren der Lichtdruckplatten beim besten Willen des allerungeschicktesten Druckers nicht gut möglich; auch nützen sich die Platten durchaus nicht ab: der zwei- oder dreihundertste Abdruck einer Platte zeigt genau dieselbe Schärfe und Deutlichkeit, wie der erste. Leider ist die Schichte gegen äussere Verletzungen im feuchten Zustande sehr empfindlich. — Knoten und Unreinigkeiten im Papiere machen Löcher, die unachtsamen und ungeschickten Hände und Fingernägel des Druckers Ritzen und Risse in die Platte. Freilich sind mit Leichtigkeit eine grosse Anzahl von Druckplatten herzustellen, aber ärgerlich bleibt es doch, da, wo man mit einer Platte auskommen könnte, drei oder vier herstellen zu müssen. (Phot. Arch. **14**. 185.)

Zur mechanischen Theorie der Elektrolyse,

von

Domalip.

(Schluss.)

Bosscha (Poggend. Ann. **103**. 489) sagt: „Die mechanische Theorie der Elektrolyse setzt voraus, dass in der Kette wirklich chemische Actionen vor sich gehen, d. h. dass ein Strom die Kette durchlaufe, und nur in diesem Falle legt sie die Werthe der elektromotorischen Kräfte aus. Man muss daher von unserer Untersuchung alle die Werthe ausschliessen, welche durch Methoden erhalten worden sind, bei denen der Strom in dem Apparate, dessen elektromotorische Kraft man messen will, vernichtet wurde.

Dies ist der Fall, wenn man sich der sinnreichen Methode Poggendorff's, der sogen. Compensationsmethode, bedient. Aus den Versuchen Poggendorff's folgt, dass die elektromotorische Kraft einer Säule etwas verschieden ausfällt, je nachdem sie nach der Compensationsmethode oder nach der Ohm'schen Methode bestimmt worden ist. Man wird also zu der Annahme geführt, dass die Spannung der Pole eines hydroelektrischen Elementes, wenn die Kette offen ist, von anderen Bedingungen abhängt, als die elektromotorische Kraft, welche man erhält, wenn den Rheomotor ein Strom durchläuft. Wie dem auch sei, der beobachtete Unterschied und die Bedingungen, welche erfüllt sein müssen, damit man die mechanische Theorie der Elektrolyse anwenden könne, zwingen uns, die durch die Compensationsmethode erhaltenen Werthe von unserer Betrachtung auszuschliessen.

Aus den Versuchen, die der Vf. zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft einiger neueren Elemente vorgenommen hat, ergab sich ebenfalls ein Unterschied

der elektromotorischen Kräfte derselben, je nachdem die Bestimmung nach der Ohm'schen oder nach der Compensationsmethode vorgenommen wurde. Dieser Unterschied war aber auch desto grösser, je inconstanter die Kette war, bei welcher also die Polarisation die ursprüngliche elektromotorische Kraft bei Schliessung der Kette geschwächt hat, also z. B. grösser bei einem Elemente nach LECLANCHÉ (Zink in verdünnter Schwefelsäure und Kohle mit Braunstein und Coaks umgeben in Salpeters.) als bei den viel constanteren nach PINCUS und THOMSEN (Kupfer in verdünnter Schwefelsäure und Kohle in der bekannten Mischung von Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali), wie aus Folgendem erhellt,

Betrachten wir zunächst die Pincus'sche Kette im Vergleiche mit der Daniell'schen, für welche Ketten wir oben theoretisch

$$D = 11,627$$
$$P = 10,725$$

und nach der Compensationsmethode

$$D = 12,04$$
$$P = 10,92$$

erhalten haben, und vergleichen wir nun damit die Werthe, welche der Vf. dafür mittels der Ohm'schen Methode erhielt, nämlich

$$D = 11,913^{*}$$
$$P = 8,679^{**}.$$

Sie zeigen unverkennbar den Einfluss der Polarisation, der die elektromotorische Kraft beider Ketten unter den bei der Compensationsmethode zur Geltung gekommenen vollen Betrag herabgedrückt hat und zwar in höherem Grade bei der inconstanteren Pincus'schen, als bei der constanteren Daniell'schen Kette.

Vergleicht man damit allenfalls noch ein Resultat, welches der Vf. mittels der Fechner'schen Methode der grossen Widerstände (Pogg. Ann. **45**. 232) für das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte beider Ketten fand, nämlich

$$P = 0,809\ D$$

während die vorstehenden Bestimmungen nach der Compensationsmethode

$$P = 0,907\ D$$

und nach der Ohm'schen

$$P = 0,728\ D$$

ergeben, so erscheint die Fechner'sche Methode weniger als die Ohm'sche, aber mehr als die Poggendorff'sche von der Polarisation beeinflusst.***

Die oben ausgesprochene Behauptung, dass diese Verhältnisse mehr oder weniger hervortreten, je nachdem die (z. B. mit einem Daniell'schen) verglichenen Elemente mehr oder weniger inconstant sind, wird nunmehr ganz klar hervortreten, wenn wir ausser dem bereits besprochenen Pincus'schen Elemente einerseits noch das constantere Thomsen'sche und andererseits das weniger constante Leclanché'sche vergleichen, Elemente, mit deren Untersuchung der Vf. sich gelegentlich beschäftigt hat, weil sie gegenwärtig häufig erwähnt und gebraucht werden.

Bei diesen Elementen ergaben die drei Methoden nach OHM, FECHNER und POGGENDORFF für das Verhältniss ihrer elektromotorischen Kräfte zu jener des Daniell'schen die in folgenden Tabellen zusammengestellten Zahlen.

---

* Mittel aus 11,847 und 11,981.

** Mittel aus 8,415 und 8,943.

*** V. WALTENHOFEN constatirt in seinen Abhandlungen über die Polarisation constanter Ketten (Wien. Sitzber. 1864. Separatabdruck S. 12 u. 18) u. über eine neue Methode, die Widerstände galvanischer Ketten zu messen (Poggend. Ann. **134**. 220), dass die Fechner'sche Methode nächst der Poggendorff'schen die genauesten Messungen gestattet.

Thomsen'sche Kette.

Ohm		Fechner		Poggendorff	
0,779	Mittel	0,848	Mittel	0,885	Mittel
0,873	0,826	0,847	0,8475	0,889	0,887

Leclanché'sche Kette.

Ohm		Fechner		Poggendorff	
0,877	Mittel	1,393	Mittel	1,632	Mittel
0,920	0,927	1,376	1,385	1,634	1,633
0,985					

Aus diesen Zahlen sehen wir deutlich den stärkeren Einfluss der Polarisation bei dem im Vergleiche mit dem Thomsen'schen weniger constanten Leclanché'schen Elemente, bei welchem daher die durch Anwendung geringer Stromstärken der Polarisation wenig unterworfene Fechner'sche und noch mehr die im compensirten Elemente jede Polarisation ausschliessende Poggendorff'sche Methode beträchtlich grössere Zahlen lieferten als die Ohm'sche, welche Abweichung bei dem constanteren Thomsen'schen weniger hervortritt. Hätten wir also auch für diese Ketten die elektromotorischen Kräfte theoretisch bestimmt, so würden die so berechneten Werthe, wie aus dem Gesagten folgt, mit den nach der Ohm'schen Methode gemachten Bestimmungen am wenigsten, mit den nach der Poggendorff'schen gemachten dagegen am besten harmoniren.

Es ist somit nicht nöthig anzunehmen, dass die Spannung der Pole eines hydroelektrischen Elementes, wenn die Kette offen (oder compensirt) ist, von anderen Bedingungen abhängt, als die elektromotorische Kraft, welche man erhält, wenn den Rheomotor ein Strom durchläuft. Man muss annehmen, dass die Spannung (elektromotorische Kraft), welche sich bei einer offenen (oder compensirten) Kette zeigt, die wahre Quelle sämmtlicher Erscheinungen in der Kette sei und somit auch das Maass der stattfindenden Actionen in derselben. Findet man aber, dass die berechnete elektromotorische Kraft mit der bei Ausschluss der Polarisation, also z. B. nach der Poggendorff'schen Methode gefundenen nicht übereinstimmt, so hat man den Grund dieser Nichtübereinstimmung in der Rechnung selbst zu suchen, indem bei dieser chemische Vorgänge supponirt werden, die in der Wirklichkeit nicht stattfinden. Es wird nämlich bei obiger Berechnung der elektromotorischen Kraft aus der Wärmeentwickelung angenommen, dass der elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff auch wirklich wieder eine Verbindung eingeht, was eine vollständige Aufhebung der Polarisation bedeuten würde, aber bis jetzt bei keiner Kette vollkommen erreicht wurde.* Es ist somit leicht ersichtlich, dass die so berechnete elektromotorische Kraft grösser ausfallen muss, als wenn man dieselbe nach der Ohm'schen Methode bestimmen sollte, und dass diese Nichtübereinstimmung eine desto grössere sein muss, je weniger constant, d. h. je weniger depolarisirt das Element ist, das verglichen wird. Dies findet auch in unserem Falle Statt. Die Pincus'sche Kette gehört ebenfalls zu jenen, deren Polarisation nicht gänzlich aufgehoben wird, und wie aus den angeführten Messungen nach den verschiedenen Methoden: Ohm, Fechner, Poggendorff, hervorgeht, hat sie auf den Werth der elektromotorischen Kraft einen bedeutenden Einfluss. Wollte man die Ohm'sche Methode dazu benutzen, um die theoretisch berechnete elektromotorische Kraft einer Kette zu prüfen und in der

---

*Beetz hat die von Waltenhofen gemachten Beobachtungen über die Polarisation der constanten Ketten und die damit zusammenhängende Thatsache, dass dieselben eine grössere oder kleinere elektromotorische Kraft äussern, je nachdem sie als compensirte oder compensirende verwendet werden, vollkommen bestätigt gefunden. (Poggend. Ann. 142.)

Uebereinstimmung dieser Werthe eine Bestätigung der mechanischen Theorie der Elektrolyse suchen, so müsste man auch die stattfindende Polarisation mit in Rechnung ziehen, was oben nicht geschehen ist.

Und da eine solche Correction überhaupt nicht ausführbar ist, erscheint die Ohm'sche und überhaupt jede von der Polarisation abhängige Methode für solche Zwecke nicht geeignet. (Sitzber. d. Wien. Akad. 1873. 109.)

Kleine Mittheilungen.

Schwefelmolybdänsaures Ammoniak als Reagens auf organische Verbindungen, von J. H. Buckingham. Ausser der brillanten blauen Färbung, welche schwefelmolybdäns. Ammoniak mit Morphin hervorbringt, giebt es nach dem Vf. noch mit anderen organischen Verbindungen charakteristische Reactionen. Es ist dabei übrigens bemerkenswerth, dass, wenn man die Probeflüssigkeit mit den Verbindungen eine Zeit lang stehen lässt, stets Blaufärbung — mehr oder minder dunkel, nach der jedesmaligen Stärke der Solution eintritt, durch Oxydation der molybdäns. Salze, die an der Luft von selbst erfolgt und durch organische Materien beschleunigt wird. Man fertigt das Reagens durch Mischen von 8 Gran molybdäns. Ammoniak mit 2 Drachmen chemisch reiner Schwefelsäure und Erwärmen der milchigen Lösung bis zum Klarwerden an. Zum Gebrauche muss sie frisch gemacht u. stets nur in kleinen Mengen hergestellt werden. Dieselbe giebt

1. keine Färbung, jedoch spätere Veränderung der Lösung in Hellblau mit: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Asparagin, Strychnin, Atropin und Caffeïn; 2. charakteristische Färbung, welche, mit Ausnahme von Meconin, in Dunkelblau übergeht, mit Santonin Hellpurpurroth; Menispermin Hellgelb; Solanin Gelb; Veratrin Gelbgrün, durch Dunkelbraun in Dunkelblau übergehend; Meconin Hellgrün, in Hellblau übergehend; Narcotin Gelbgrün; Codeïn Grün; Phloridzin Dunkelblau (permanent); Salicin Purpurroth, durch Blau u. Braunroth in Dunkelblau übergehend; Morphin Dunkelroth, durch Purpurroth in Dunkelblau übergehend; Digitalin Carmoisin, später Purpurroth, in Dunkelblau übergehend; Brucin Ziegelroth; Aconitin Hellgelbbraun, durch Purpurroth in Dunkelblau übergehend; Piperin Braunroth; Berberin Purpurroth; Cubebin Carmoisin. Die Reaction ist brauchbar zur Unterscheidung von Strychnin und Brucin und zur Erkennung von Salicin und Phloridzin im Chinin. (Amer. Journ. Pharm. 1873. 149; N. Jahrb. Pharm. **39.** 334.)

Ueber die Darstellung des Atropins aus den Belladonna-Blättern, v. J. Lefort. Nachdem Vf. ermittelt hatte, dass die Blätter der Belladonna ziemlich constant $4^1/_2$ Grm. per Klgrm. enthielten, während sich in den Wurzeln je nach Alter 2—5 Grm. fanden, so benutzt er erstere, namentlich auch mit Rücksicht auf die Schonung der Pflanzen, zur Darstellung des Alkaloids. Die getrockneten und gröblich zerriebenen Blätter erschöpft man mit kochendem Wasser, welches per Kilogrm. Substanz 10 Grm. Weinsteinsäure enthält, verdunstet den Absud zum weichen Extract und behandelt dieses (welches von 1 Kilogrm. Substanz etwa 200 Grm. beträgt) mit starkem Weingeist bei ungefähr 50° C. Man bedarf dazu nur 1 Lit. Weingeist, welchen man in drei oder vier Portionen getheilt anwendet. Von den vereinigten geistigen Auszügen destillirt man den Weingeist ab, concentrirt den Rückstand bis zum steifen Syrup, der jetzt ca. 500 Grm. wiegt, giesst diesen in eine Flasche und schüttelt ihn mit Aether, um Harz und Chlorophyll zu entfernen, während das weinsteinsaure Atropin, als in Aether unlöslich, im Extracte verbleibt. Gewöhnlich reicht einmalige Behandlung mit Aether hin, um jene farbigen Materien vollständig aufzunehmen. Hierauf setzt man zu dem Extracte eine Auflösung von 8 Grm. Aetzkali in 4 Grm. Wasser, schüttelt, dann eine neue Quantität Aether, der das nunmehr in Freiheit gesetzte Atropin aufnimmt und schüttelt wieder. Nach einiger Zeit giesst man den Aether ab und wiederholt die Behandlung mit neuem Aether noch ein paar Mal, um kein Alkaloid zu verlieren. Von den vereinigten ätherischen Auszügen zieht man den Aether ab, den Rückstand nimmt man in durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf, filtrirt zur Beseitigung ausgeschiedenen Harzes, sättigt die Flüssigkeit mit doppeltkohlens. Natron, behandelt wieder mit Aether, in den das nunmehr in Freiheit gesetzte Alkaloid übergeht, und erhält durch Verdunsten des Aethers dasselbe krystallisirt. Vorstehendes Verfahren würde sich auch zur Gewinnung der Alkaloide aus den Blättern des Bilsenkrautes, Stechapfels u. Eisenhutes empfehlen. (Wittsteins Vrtljhrschr. **22.** 577.)

Untersuchung der Superphosphate, von Henneberg. In Veranlassung der dabei vorkommenden oft erheblichen Differenzen hat unter dem Vorsitze des Genannten in Magdeburg eine Conferenz der bei der Düngercontrole betheiligten Chemiker der Provinzen Sachsen, Hannover, Brandenburg, Hessen und Westphalen, sowie der Nachbarstaaten Braunschweig, Anhalt, Hamburg und Königreich Sachsen stattgefunden, und hat dieselbe die folgende Untersuchungsmethode angenommen. Superphosphate mit geringerem Eisen- und Thonerde-Gehalte werden in einer Menge von

20 Grm. in einer Reibschale unter Wasser gedrückt (nicht fein gerieben), in eine Literflasche gespült, zwei Stunden öfters umgeschüttelt, dann mit Wasser aufgefüllt und filtrirt. Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt. Bei grösserem Eisen- und Thonerdegehalte wird keine Digestionszeit gelassen, sondern nach sorgfältigem Umschütteln sogleich abfiltrirt. Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration mit salpeters. Uranoxyd ist nur bei solchen Superphosphaten anzuwenden, aus welchen essigs. Natron weniger als 1 p. c. phosphors. Eisenoxyd (und Thonerde) abscheidet. Den Titer der Uranlösung nimmt man mit einer Lösung von saurem phosphors. Kalke. Titration mit phosphors. Natron giebt nämlich einige Zehntel Procent weniger Phosphorsäure, als der Gewichtsanalyse entspricht. Die Lösung des sauren phosphors. Kalkes, welche sich aus käuflichem Superphosphate darstellen lässt, macht man von der Stärke, dass sie in 1 C.-C. ca. 0,0025 Phosphorsäure enthält, und stellt damit die Uranlösung so, dass 1 C.-C. derselben 0,005 Phosphorsäure entspricht. Zu 40 C.-C. der zu prüfenden Superphosphatlösung setzt man 10 C.-C. der gebräuchlichen Lösung von essigs. Natron. Die Endreaction ist durch zerriebenes Blutlaugensalz oder durch ganz frisch bereitete Lösung desselben herbeizuführen, da die letztere, längere Zeit aufbewahrt, das rechtzeitige Erscheinen der Endreaction beeinträchtigt. Die eisenreicheren Superphosphate sind gewichtsanalytisch zu untersuchen, da der Niederschlag mit essigs. Natron keine constante Zusammensetzung hat. Man dampft die zu prüfende Superphosphatlösung zuvor mit Salpetersäure ab, um Kieselerde und organische Substanz zu entfernen, fällt dann in conc. Lösung durch die salpeters. Lösung von molybdäns. Ammon. Der Niederschlag wird in wenig Ammon gelöst, die Lösung mit Salzsäure annähernd neutralisirt, mit einer Magnesiamixtur versetzt, welche anstatt schwefels. Magnesia die äquivalente Menge Chlormagnesium enthält und nach einiger Zeit ihr Volumen um $^1/_3$ durch verdünntes Ammoniak (1 : 3) vermehrt. Schwefels. Magnesia giebt zu hohe Resultate, da sie in den Niederschlag übergeht und sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt. (Journ. für Landwirthsch.; N. Jahrb. Pharm. **40.** 98.)

Ueber die Durchlässigkeit des Porcellans, von Salvetat. Vf. erstattete vor Kurzem in der Soc. d'Encour. zu Paris Bericht über verschiedene Experimente, die gezeigt haben, dass das Porcellan, selbst im glasirten Zustande, bei Weitem nicht so undurchlässig ist, als man gemeinhin annimmt. Im J. 1872 hat St. Claire-Deville wieder auf diese Durchlässigkeit aufmerksam gemacht. Die Industrie hat sich auch öfters in der Nothwendigkeit befunden, derselben Rechnung zu tragen. Die Porcellanmaler wissen nämlich, dass gewisse Stücke die böse Eigenthümlichkeit haben, einen schwarzen Stich zu bekommen, wenn ihnen die Farben aufgebrannt werden, weil Stoffe, die sie an ihren freien Stellen absorbirt haben, sich allmälig in ihnen vertheilen und Grund werden zu einem Absatze von Kohlenstoff im Inneren der Theile, die gegen den Zutritt der Luft geschützt sind. Ausserdem hat man die Beobachtung gemacht, dass ältere Stücke, die an feuchten Orten standen oder vergraben waren, splittern, wenn man sie schnell erhitzt. Salvetat zeigte einen Gegenstand vor, der mehrere Tage lang mit einer verdünnten Fuchsinlösung in Berührung gewesen war. Der Fuss desselben ruhte auf einer nicht glasirten Unterlage von ringförmiger Gestalt. Die Flüssigkeit konnte von dieser letzteren aus allmälig vorschreitend in das Innere der Masse vordringen und dort eine beträchtliche Menge Farbstoff ablagern. Der Gegenstand erscheint nun aussen weiss, zeigt aber in der Durchsicht, z. B. beim Scheine einer Lampe, ein lebhaftes feuriges Roth. Hieraus lässt sich Vortheil ziehen für die Decoration gewisser Gegenstände. Die Porosität des Porcellans lässt sich vergrössern durch Zusatz von kieselreichen Substanzen, so dass die Sinterung nicht vollständig wird. Gewisse Theile, die man später durch Garnirung irgend welcher Art verdecken könnte, würde man ohne Glasur lassen und von ihnen aus dem Farbelacke Zutritt geben können. So könnte man sehr effectvolle Gegenstände darstellen, in denen die verborgene Farbe nur unter gewissen Umständen zur Erscheinung käme, z. B. Lichtschirme, die äusserlich weiss, beim durchfallenden Lichte aber in verschiedenen lebhaften Farben erschienen. Salvetat hat diese Einzelheiten veröffentlicht, um zu verhindern, dass sie später etwa Gegenstand eines Patentes würden. (Monit. de la céramique 1873. Nr. 11; Pol. J. **209.** 468.)

Technische Notizen.

Rothbrauner Holzanstrich, von A. Kuhr. Holzanstrich lässt sich in rothbrauner Farbe, bei Bretter- und Lattenzäunen etc. sehr leicht und billig in folgender Weise ausführen. Man bereite sich eine Lösung von 1 Pfd. Kupfervitriol in 4 Liter Wasser, und mittels eines Borstenpinsels benetze man damit die betreffenden Holzflächen. Alsdann bereite man sich eine Lösung von $^1/_2$ Pfd. Blutlaugensalz in 4 Liter Wasser u. tünche nun damit die mit der gedachten Vitriollösung benetzten Flächen. Das sich auf diese Weise bildende Ferrocyankupfer ertheilt dem Holze eine rothbraune Farbe, die auf der Holzfaser fest haftet und gleichsam eine echte Färbung ist, welche Wind und Wetter widersteht und dabei auch die niederen Organismen, wie Moose, Flechten und Pilze, wie auch schädliche Insecten, fern hält, demnach also zur Conservirung des Holzes beiträgt. Beliebt

man eine dunklere oder eine hellere Farbennuance, so hat man die oben gedachten Lösungen nur stärker oder schwächer zu bereiten. Da nun diese Farbe keine eigentliche Deckfarbe, sondern mehr eine Beize ist, so macht sich die Textur des Holzes noch etwas bemerkbar, was ganz gut aussieht. Mit der oben angegebenen Quantität Flüssigkeit kann man etwa 25—30 Quadratmtr. Holzfläche anstreichen, wofür die Unkosten etwa 15 Sgr. betragen (1 Pfd. Kupfervitriol $3^1/_2$ Sgr. und $^1/_2$ Pfd. Blutlaugensalz 12 Sgr.) — Will man diesen Anstrich noch dauerhafter machen, so überstreicht man denselben nachträglich noch mit Leinölfirniss, wodurch derselbe etwas Glanz gewinnt, während er sonst stumpf erscheint. (Ind.-Blätt. 1873; durch Pharm. Centralh. **14.** 331.)

Specifisches Gewicht einiger Fette, von STILLURELL. Vf. ermittelte diese Dichtigkeiten bei +18° C. und gelangt zu folgenden Resultaten:

Walrath	0,8815	Labrador-Leberthran	0,9237
Elaïn	0,9011	Mohnöl	0,9245
Palmöl	0,9046	Roher Robbenthran	0,9246
Unschlitt	0,9137	Kokosnussöl	0,9250
Ochsenklauenöl	0,9142	Roher Walfischthran	0,9254
Weisses Rapsöl	0,9144	Weisser „	0,9258
Gelbgrünes Olivenöl	0,9144	Reiner Leberthran	0,9270
Haselnussöl	0,9154	Ausgepresster Robbenthran	0,9286
Blasses Olivenöl	0,9163	Weisses Baumwollsamenöl	0,9288
Dunkelgelbes Rapsöl	0,968	Rohes Leinöl	0,9299
Dunkles Olivenöl	0,9199	Gekochtes Leinöl	0,9411
Schweineschmalz	0,9175	Kalt gepresstes Ricinusöl	0,9667
Leberthran	0,9205		
Rohes Baumwollsamenöl	0,9224		
Raffin. „ (gelbes)	0,9230		

Vf. hat von dem blossen Olivenöle (Jungfernöl) auch den Ausdehnungscoëfficienten bestimmt und ihn = 0,00063 für je 10 des hunderttheiligen Thermometers gefunden. (WITTSTEIN's Vierteljahrsschrift **22** 600.)

Die Central-Zuckerfabrik in Cambrai. In Frankreich beginnt das System der unterirdischen Saftleitungen sich immer mehr Bahn zu brechen, und das „Journal de fabricants de sucre" hat vor Kurzem einen Bericht über eine nach diesem Systeme erbaute Centralfabrik in Cambrai veröffentlicht, der Zeugniss geben soll von der Grossartigkeit einer solchen Einrichtung. Der Saft wird aus 14 Reibereien, die in einer Entfernung von 7—32 Kilomtr. von der Fabrik liegen, derselben durch eine Saftleitung von 100 Kilomtr. Länge und 90—250 Mmtr. Durchmesser zugeführt. Demnächst soll die Anzahl der Reibereien auf 25 erhöht und es sollen dann im Ganzen 250 Mill. Kilogrm. Rüben verarbeitet werden. Der zuströmende Saft gelangt zunächst unter eine grosse Glocke, welche wiederum mit einer Saftreserve von 5000 Hektol. Inhalt in Verbindung steht. Aus der Glocke fliesst der Saft in den Saftvorwärmer (mit 400 Quadratmtr. Heizfläche) und von da in die Saturationsgefässe, deren im Ganzen 6, nämlich 4 für die erste und 2 für die zweite Saturation vorhanden sind. Die Kohlensäure wird durch 8 Schlangen in die 500 Hektol. fassenden Saturateure getrieben. Von der zweiten Saturation fliesst der durch Absetzenlassen geklärte Saft vorerst in ein Vorfilter und sodann in die geschlossenen transportablen Kohlenfilter (8 an der Zahl) von 1—8 Mtr. Durchmesser und 2—5 Mtr. Höhe. Der Verdampfungsapparat besteht aus drei Körpern von 4,5, 5 und 5,6 Mtr. Durchmesser. Das Vacuum hat 5,5 Mtr. im Durchmesser und eine Höhe von 4 Mtr. Die Sude beziffern sich auf 6—700 Hektol., die Füllmasse fliesst zuerst in 2 Behälter und von da in 16 Centrifugen. Diese Zahlen liefern wohl einen Beweis von der Grossartigkeit der von S LINARD, Erfinder der Reibereien, erbauten Centralfabrik in Cambrai. (Zeitschr. f. Zuckerind. 1873. 202.)

Mittel gegen Frostbeulen, von RHIEN. Schon vor 20 Jahren hat BERTHOLD in Göttingen nachgewiesen, dass die Gerbsäure ein Specificum für Frostbeulen ist. Vf. kommt jetzt wieder auf dieses Mittel zurück, setzt aber noch Jod hinzu. Seine Vorschrift lautet: Man löst 30 Grm. Tannin in 200 C.-C. Wasser, ferner 3 Grm. Jod in 50 Grm. Weingeist, vermischt beide Lösungen und verdünnt das Ganze auf $1^1/_2$ Liter. Die Mischung wird täglich einmal, am besten spät Abends, folgendermaassen gebraucht: Man giesst sie in eine irdene oder porcellanene Schale, stellt diese auf ganz gelindes Kohlenfeuer, taucht den leidenden Körpertheil sogleich hinein und lässt ihn so lange darin, als die zunehmende Wärme es gestattet. Dann entfernt man die Schale vom Feuer und hält über letzterem den Körpertheil so lange, bis er trocken geworden ist. Schon nach einmaligem Gebrauche tritt bedeutende Erleichterung ein, und nach vier- bis fünfmaliger Wiederholung vollständige Heilung ein. Ein und dieselbe Flüssigkeit kann wiederholt verwendet werden. (WITTSTEIN's Vierteljahrsschr. **22.** 602.)

Verfälschung des Leinöles mit Codöl, von AUG. MORELL. Neben vielen anderen Verfälschungen des Leinöles kommt in neuerer Zeit — wie man dies besonders bei dem zur Bereitung

der Buchdruckerschwärze dienenden Oele nicht selten zu beobachten Gelegenheit hat — auch eine solche durch fast gänzlich geruchlos gemachtes Codöl (Cod-oil, eine Art hellfarbiger Thran, schottischer Leberthran (?) und zwar in dem Maasse vor, dass man nicht im Stande ist, dem Geruche, sowie dem äusseren Ansehen nach in jenem Oele diese Beimischung zu vermuthen. Um letztere nun auf eine sehr einfache Manier constatiren zu können, übergiesst man in einem Cylindergläschen 10 Gewichtsthle. des zu prüfenden Oeles mit etwa 3 Gewichtsthln. roher Salpetersäure, rührt mittels eines Glasstäbchens tüchtig um und überlässt das Ganze der Ruhe, worauf sich das Oel bald wieder von der Säure abscheidet. Hatte man es mit einem mit erwähnten Codöle verfälschten Leinöle zu thun, so erscheint nach längerem Stehen die Oelschicht dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbt, währenddem die auf dem Boden des Gefässes sich befindliche Säure eine hellorange- bis orange- und dunkelgelbe Farbe annimmt, je nach Anwesenheit des Verfälschungsmittels in kleiner und grösserer Menge, dessen Existenz sich übrigens schon bei einem Zusatze von 3 p. c. an auf die erwähnte Weise zu erkennen giebt. War das in Untersuchung gezogene Oel hingegen rein und unverfälscht, so wechselt dasselbe während des Umrührens seine Farbe in Meergrün, darauf in schmutziges Grüngelb und die abgeschiedene Säure erscheint dabei leicht hellgelb gefärbt. (Pharm. Centralh. **14.** 337.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 51. **Chemisches Central-Blatt.** 17. December 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Horstmann, *Theorie der Dissociation.* (Ann. Chem. Pharm. **170.** 192.)

Stefan, Versuche über die *Verdampfung.* Ueber den experimentellen Theil derselben ist bereits früher (C.-Bl. 1873. 753) berichtet worden. In dem theoretischen Theile weist Vf. nach, dass die Differentialgleichungen, welche er in einer früheren Arbeit für die Bewegung eines Gases durch ein anderes aufgestellt hat, auch für die Bewegung der Dämpfe durch die Luft oder andere Gase gelten, indem sich aus diesen Gleichungen alle experimentell gefundenen Gesetze der Verdampfung ableiten lassen. Nur kommt zu diesen Gleichungen noch die für die Oberfläche der Flüssigkeit gültige Grenzbedingung, dass die Luft daselbst immer mit Dampf gesättigt ist, hinzu. Mit Hülfe der in seiner dynamischen Theorie der Gase abgeleiteten Formeln konnte Vf. für die Dämpfe von Aether und Schwefelkohlenstoff die mittleren Wege berechnen, welche die Dampfmoleküle von einem bis zum nächsten Zusammenstosse beschreiben und daraus unter der Annahme, dass sich in den Flüssigkeiten die Moleküle berühren, die Durchmesser derselben. Wird der millionte Theil des Millimeters als Längeneinheit gewählt, so sind die mittleren Weglängen für die Dämpfe von Aether und Schwefelkohlenstoff bestimmt durch die Zahlen 23 und 32, die Durchmesser der Moleküle durch 0,9 und 0,7. (Wien. Anz. 1873. 173.)

3. Anorganische Chemie.

A. Michaelis, Ueber die *Chloride und Oxychloride des Schwefels.* (Ann. Chem. Pharm. **170.** 1; s. Michaelis u. Schifferdecker, C.-Bl. 1873. 641 u. 642.)

Charles Rice, *Darstellung von Bromammonium.* Man löst 120 Grm. Bromkalium in 180 Grm. heissem Wasser und 90 Grm. schwefels. Ammoniak in 135 Grm. heissem Wasser. Beide Lösungen werden gemischt und erkalten gelassen, dann fügt man 45 Grm. Alkohol hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag wenig mit einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und 4 Thln. Wasser gewaschen und zur Krystallisation gebracht. Arbeitet man mit grösseren Mengen, so thut man gut, die erste Krystallisation des Bromammoniums schnell in wenig kaltem Wasser zu lösen, wobei das begleitende, schwer lösliche, schwefelsaure Kali zurückbleibt und entfernt werden kann. Die späteren Krystallisationen des Bromammoniums werden auf Fliesspapier und porösen Ziegelsteinen bei ganz gelinder Wärme getrocknet. (Americ. Journ. of Pharm. [4] **3.** 249.)

4. Organische Chemie.

Flavitzky, Ueber das durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Jodür des Isoamylalkoholes entstehende *Amylen.* Dieses Amylen siedet bei 25°. Die daraus dar-

gestellten Derivate, das Jodür und Chlorür, der essigsaure Aether und der Alkohol, haben dieselben Siedepunkte, wie die entsprechenden Verbindungen aus dem gewöhnlichen Amylen, und können daher als identisch mit letzteren betrachtet werden. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1254.)

Ad. Claus, Zur Kenntniss des *Dichlorglycids* und über die Einwirkung von *Cyankalium auf Dichlorglycid:* Bildung von *Oxykrotonsäure* und *Tricarballylsäure.* (Ann. Chem. Pharm. **170.** 125 u. 126; s. Claus u. Kölver, C.-Bl. 1872. 468.)

Ley, Ueber die *Modificationen des Amylalkoholes.* (Ber. Chem. Ges. **6.** 1254.)

Grabowsky und **Saytzeff,** Ueber einige *Schwefelverbindungen der isomeren Butylalkohole.* Das normale Butylmerkaptan siedet bei 97—98° und giebt mit Salpetersäure oxydirt, die Butylsulphosäure, deren Bariumsalz mit einem Moleküle Wasser in Tafeln krystallisirt, die unter dem Exsiccator verwittern. Das normale Schwefelbutyl zeigte das spec. Gew. 0,8523 bei 0° C. und siedete bei 182°. Das Schwefelbutyl aus dem Gährungsalkohole siedete bei 172—173° und gab ein in Nadeln krystallisirendes Oxyd, das bei 41° schmolz. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1256.)

A. Butlerow, Ueber *Trimethylessigsäure.* (Ann. Chem. Pharm. **170.** 151; C.-Bl. 1872. 450 und 1873. 531.)

Ad. Lieben und **Fr. Kottal,** Ueber die in roher Gährungsbuttersäure enthaltene *Capronsäure,* sowie über *gährungscapronsaure Salze.* (Ann. Chem. Pharm. **170.** 89 und 95; C.-Bl. 1873. 595.)

H. Grimshaw und **C. Schorlemmer,** Ueber die *Oenanthylsäure* und den *normalen Heptylalkohol.* Am Schlusse dieser Abhandlung, über deren Inhalt bereits früher (C.-Bl. 1873. 546) berichtet ist, stellen die Vff. die bis jetzt bekannten normalen Alkohole zusammen, deren Reihe bis zum Octylalkohol vollständig ist. Wie die folgende Tabelle zeigt, steigt der Siedepunkt ziemlich regelmässig um je 19,6°. Die angeführten Siedepunkte wurden entweder mit dem Quecksilber ganz im Dampfe bestimmt, oder, wenn dieses nicht der Fall war, wurden sie corrigirt.

Normale Alkohole.	Siedepunkt.	Beobachter.
Aethylalkohol	78,4°	Kopp.
Propylalkohol	97—98°	Verschiedene.
Butylalkohol	116°	Lieben u. Rossi.
Pentylalkohol	137°	„ „
Hexylalkohol	157°	Franchimont u. Zincke.
Heptylalkohol	175,5–177,5°	Grimshaw u. Schorlemmer.
Octylalkohol	196—197°	Renesse.

Ann. Chem. Pharm. **170.** 137.)

Werigo und **Werner,** Ueber *Dichlorpropionsäureäther aus Glycerinsäure.* Das Chloranhydrid der Glycerinsäure wurde, wie Werigo und Okulitsh früher (C.-Bl. 1873. 516) beschrieben, dargestellt, um die Zersetzungsproducte desselben mit Alkohol zu studiren. Durch Behandlung mit Alkohol und Fractionirung erhielten die Vff. eine ganze Reihe von Producten, unter welchen sich Dichlorpropionsäureäther nur in unbedeutender Menge fand. Alle Producte, die bis 200° sieden, sind ätherische bewegliche Flüssigkeiten. Drei solche Flüssigkeiten wurden abgeschieden, und zwar eine von 150—155°, eine von 185 bis 195° und eine weiter von 198—201° C. siedende. Der Rest ist eine zähe dickliche Masse u. macht bei Weitem den grössten Theil des ganzen Productes aus. Das erste Product wurde nicht weiter beachtet. Das zweite ist Dichlorpropionsäureäther. Der Chlorgehalt des dritten Productes stimmt mit der Formel $C_3H_2(C_2H_5)Cl_3O_2$ überein. Noch eines vierten Productes ist zu erwähnen, welches schwer in Alkohol löslich ist und mit Alkohol zusammen zwischen 95 und 130° überging. Der Chlorgehalt der Producte nimmt mit dem Siedepunkte zu. Eine grössere Ausbeute an Dichlorpropionsäureäther wurde erhalten, als man das Product der Einwirkung des Phosphorchlorides nicht unmittelbar mit Alkohol versetzte, sondern zuvörderst das nach der Gleichung

$$C_3H_4O_6 + 3\,PCl_5 = 3\,PCl_3O + C_3H_3OCl_3 + 3\,HCl$$

entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirte. Aus 110 Grm. Glycerinsäure erhielten die Vff. 100 Grm. ätherische Producte, welche bei der Fractionirung 60 Grm. des zwischen 180 und 190° siedenden Hauptproductes gaben. Der Dichlorpropionsäureäther zersetzt sich mit Barythydrat nach der Gleichung

$$C_3H_3(C_2H_5)Cl_2O_2 + 2\,BaHO = C_3H_3ClBaO_2 + H_2O + C_2H_6O + BaCl$$

in *monochlorakrylsauren Baryt,* Alkohol, Chlorbarium und Wasser. Die Reaction ist glatt und ohne alle Nebenproducte. Aus diesem chlorakrylsauren Baryt haben die Vff. auch die freie *Monochlorakrylsäure* dargestellt. Dieselbe krystallisirt in zu Büscheln gruppirten dünnen Nadeln. Sie ist ausserordentlich flüchtig. Beim Verdunsten ihrer Lösungen unter der Luftpumpe erleidet man bedeutende Verluste an Säure. Die in einer Glasschale in dünner Schicht abgesetzten Krystalle verschwinden beim Stehen an der Luft in sehr kurzer Zeit vollständig. Die Chlorakrylsäure hat einen besonderen, ziemlich starken Geruch. Sie

schmilzt ungefähr bei 65°. Der Schmelzpunkt ist uncorrigirt. Wie man sieht, hat diese Säure dieselben Eigenschaften, welche Wichelhaus seiner β-Chlorpropionsäure zuschreibt. Die Vff. haben ihre Säure mit Silberoxyd behandelt, genau so, wie Wichelhaus die seinige behandelt hat, und haben dabei dieselben Erscheinungen beobachtet. Es wird metallisches Silber reducirt und Chlorsilber abgeschieden. Nach Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe bekam man büschelförmig gruppirte stahlgraue Nadeln des *carbacetoxylsauren Silberoxydes.* Die Entstehung des letzteren lässt sich durch die Gleichung

$$C_3H_3ClO_2 + 2Ag_2O = C_3H_3AgO_4 + Ag_2 + AgCl$$

ausdrücken. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 163.)

Popoff, Ueber einige *Ketone mit secundären Radicalen.* Durch Destillation des Kalksalzes der Isobuttersäure wurde das *Dipseudopropylketon,* $\left.\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CH(CH_3)_2\end{matrix}\right\}CO$, erhalten, gemengt mit Isobutylaldehyd, welcher mittels sauren schwefligs. Natrons abgeschieden wurde. Das reine Keton gleicht sehr dem Körper, welchen Markownikoff durch Oxydation der Dipseudopropyloxalsäure erhalten; nur wurde der Siedepunkt des ersteren zu 120—130° gefunden, während Markownikoff 135—137° angiebt. Mit 5 proc. Chromsäurelösung oxydirt, giebt das Keton Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure, letztere als Zersetzungsproducte des nach Voraussetzung erwarteten Dimethylketons. Das *Phenylpseudopropylketon,* $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO$, erhalten durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze von Benzoësäure und Isobuttersäure, siedete bei 209—217° und gab bei der Oxydation Benzoësäure, Essigs. und Kohlensäure; Aceton als Zwischenproduct konnte nicht nachgewiesen werden. Beide Versuche widersprechen daher nicht der von Popoff aufgestellten Regel. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1255.)

Butlerow, Ueber die *Constitution des Pinakolins.* Bekanntlich haben Friedel und Silva durch Oxydation des Pinakolins die mit der Trimethylessigsäure identische Pivalins. erhalten (C.-Bl 1873. 499) und nehmen, an der gebräuchlichen Formel des Pinakolins festhaltend, bei dessen Oxydation eine Umlagerung an. Vf. hält das Pinakolin für ein Keton $(CH_3)_3C—CO—CH_3$. In der Oxydation desselben zu Trimethylessigsäure (und Essigsäure) sieht er ein analoges Verhalten mit dem der gemischten Ketone, welche Benzol- und Fett-Radicale enthalten, und spricht die Ansicht aus, dass alle Ketone mit tertiären Radicalen sich ähnlich oxydiren werden. Die voraussichtliche Bestätigung dieser Ansichten wäre eine Erweiterung der Oxydationsregeln von Popoff. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1254.)

Herm. Kämmerer, Beiträge zur Kenntniss der *Citronensäure.* Die Darstellung verschiedener citronensaurer Salze erwies einen ungeahnten Reichthum von Combinationen der Citrate, und eine überraschend grosse Neigung derselben zur Varietätenbildung, ohne dass die Reihe dieser Körper als abgeschlossen gelten darf. Die Untersuchungen der Doppelsalze von Metallen der Magnesiumgruppe und denen der Alkalien und der Sesquioxydsalze werden noch weitere Funde bringen, worüber Vf. in einer späteren Mittheilung berichten wird. Es wurden dargestellt und untersucht die Citrate von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Cadmium, Eisen, Kupfer, Blei. — Schliesslich bemerkt Vf., dass eine *Isocitronensäure,* welche Rochleder durch Behandlung von Citronensäure mit Natriumamalgam erhalten zu haben angiebt (Journ. prakt. Chem. **106**. 320), auf diesem Wege nicht entsteht. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 176.)

Herm. Kämmerer, Ueber *citraconsaures Barium.* Versetzt man neutrales citracons. Ammonium mit essigs. Barium, so entsteht bei nicht allzu starker Verdünnung sofort ein weisser, in der Kälte amorpher Niederschlag, der bei längerem Erwärmen in mikroskopische, anscheinend rhombische Tafeln übergeht. Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Citraconsäure und essigsaurem Barium erhält man in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen entsteht dasselbe Salz, wie im ersten Falle, auch dann, wenn die Essigsäure sich nicht verflüchtigen kann. Das einmal krystallinisch gewordene Salz ist in Wasser geradezu unlöslich, und es können sich deshalb ältere Angaben über die Löslichkeit nur auf amorphes Salz beziehen. Die krystallinische Varietät entspricht der Formel $2Ba.(C_5H_4O_4).5H_2O$. Dieser Untersuchung zu Folge besitzen das Calcium- und das Bariumsalz der Citraconsäure eine analoge Zusammensetzung, resp. eine gleiche Anzahl von Krystallwassermolekülen. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 191.)

P. Jannasch und **H Hübner,** *Orthoxylol* aus dem durch Toluol und Brom gebildeten *flüssigen Bromtoluol.* (Ann. Chem. Pharm. **170**. 117; C.-Bl. 1872. 715.)

L. Barth und **C. Senhofer,** Ueber ein *Condensationsproduct aus der Oxybenzoësäure.* (Ann. Chem. Pharm. **170** 100; C.-Bl. 1873. 598.)

Saytzeff, Ueber *Succinylaldehyd.* Entsprechend dem von ihm ausgeführten Uebergange von den Chloriden der einbasischen Säuren zu den Aldehyden hat Vf. jetzt aus dem Chlorsuccinyl den Doppelaldehyd, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}\right.$, dargestellt. Chlorsuccinyl, mit Eisessig gemengt und mit Aether verdünnt, wurde mit flüssigem Natriumamalgam behandelt und das Product fractionirt; die Ausbeute an Bernsteinsäurealdehyd ist nur sehr gering und be-

trägt gegen 5 p. c. Derselbe siedet bei 201—203°, ist in Wasser löslich u. giebt mit sauren schwefligs. Natron nach längerem Schütteln eine krystallinische Verbindung. Mit Chromsäurelösung oder Salpetersäure oxydirt giebt er Bernsteinsäure. Mit Silberoxyd wurde neben Bernsteinsäure noch das Silbersalz der Aldehydsäure, $\begin{cases} CH_2.COH \\ CH_2.CO.OH \end{cases}$, erhalten. Mit Fünffach-Chlorphosphor entstand das Chlorid $\begin{cases} CH_2.CHCl_2 \\ CH_2.CO.OH \end{cases}$. Entscheidend für die Constitution des Bernsteinsäurealdehydes ist dessen Ueberführung in die normale Oxybuttersäure, $\begin{cases} CH_2.CH_2.OH \\ CH_2.CO.OH \end{cases}$, bei der Einwirkung von Baryt und Kalk. Die freie Säure ist krystallinisch und giebt schwer zu krystallisirende zerfliessliche Kalk- und Barytsalze. Bei der Oxydation wird sie zu Bernsteinsäure. Der Verfolg dieser Untersuchungen verspricht mehrere interessante Resultate, so die Darstellung des ersten normalen Butylenglykoles, $\begin{cases} CH_2.CH_2.OH \\ CH_2.CH_2.OH \end{cases}$. (Ber. Chem. Ges, **6**. 1255.)

Fuchs, Ueber *Diparatolylketon*. Dieses wurde durch Destillation des Kalksalzes der Paratoluylsäure dargestellt. Durch anhaltendes Kochen mit 10 proc. Chromsäurelösung wird dasselbe nicht angegriffen. Mit 3 Vol. Wasser verdünnte Salpetersäure bildet daraus die entsprechende Ketonsäure $C_6H_4.CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. Es gelang nicht, die zweite Methylgruppe des Ketons zu oxydiren. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1255.)

Borodin, Ueber die *Constitution des Hydrobenzamids* und dessen *Umwandlung in Amarin*. Schon früher (C.-Bl. 1858. 923) hat Vf. nachgewiesen, dass im Hydrobenzamid, $(C_6H_5.CH)_3N_2$, aller Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist, im Amarin dagegen einige Wasserstoffatome zum Ammoniakreste gehören. Da nun das Hydrobenzamid beim Kochen in das isomere Amarin übergeht, findet B. hierin eine vollständige Analogie mit der von Hofmann und Martius nachgewiesenen Umwandlung der tertiären Amine (des Dimethylanilins) in secundäre und primäre. In beiden Fällen gehen Wasserstoffatome vom Kohlenstoffe zum Stickstoffe über und binden sich Kohlenstoffaffinitäten; es entstehen so einerseits Ammoniakreste, andererseits neue complicirtere Kohlenstoffgruppen höherer Ordnung. Nur geht die Umwandlung beim Hydrobenzamid viel leichter vor sich als bei den Anilinderivaten. Vf. hat nun das Studium des Hydrobenzamides fortgesetzt und u. A. das Hydramid der Cuminreihe und dessen Isomeres dargestellt. Dasselbe wird durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° gewonnen und bildet eine dicke zähe Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen dieses Hydramides oder auch direct des Cuminoles mit wässerigem Ammoniak auf 120—130° während mehrerer Tage entsteht die isomere krystallinische Base. Zur Reinigung wird die erhaltene Masse mit Wasser und Aether gewaschen und das hinterbleibende weisse Pulver aus Alkohol oder Benzol krystallisirt. Man kann ebenfalls das Rohproduct in das schwefels. Salz überführen, letzteres durch Krystallisation reinigen und dann die Base mit Ammoniak ausscheiden. Aus Alkohol krystallisirt die Base in voluminösen Flocken, aus Benzol in kleinen Wärzchen, die unter dem Mikroskope aus feinen Nadeln bestehen. Die Analyse ergab für diesen Körper die Formel $C_{30}H_{36}N_2$ und schmilzt derselbe bei gegen 205°. In Wasser fast unlöslich, löst er sich in 38 Thln. kochenden Alkohols, sehr leicht in Benzol u. Kohlenwasserstoffen, wie auch in mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol. Das in Wasser schwer lösliche schwefels. Salz krystallisirt in Nadeln, die bei 192° schmelzen. Das salzs. und salpeters. Salz gleicht der freien Base; das oxalsaure bildet Wärzchen. Zur Feststellung der Structur des Amarins und seines Isomeren beabsichtigt Vf., die Kohlenstoffreste derselben auszuscheiden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1253.)

C. Senhofer, Ueber *Phenoltrisulphosäure*. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 110; C.-Bl. 1873. 598.)

H. Schiff, Untersuchungen über die Natur und Constitution der *Gerbsäure*. Ausführlicher Bericht über frühere durch vorläufige Notizen bekannt gewordene Untersuchungen. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 43; C.-Bl. 1872. 102. 326. 422. 581. 665; 1873. 217. 569.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

Ernst Spiess, Ueber das *Trinkwasser der Stadt Bayreuth*. (Arch. Pharm. [3] **3**. 385.)

E. Reichardt, Ueber *Prüfung und Zusammensetzung von Fleischextract*. Das Fleischextract hat in der That eine solche Bedeutung in der Haushaltung und als Nahrungsmittel erworben, dass es wohl angezeigt ist, auch die Prüfung von Zeit zu Zeit zu erneuern und Bericht darüber zu geben. Auf des Vfs. Veranlassung wurde im Jahre 1869 das Fleischextract von Buschenthal in Montevideo in den deutschen Handel eingeführt und Emil Meinert in Leipzig als Generalagent gewonnen. Bis dahin war das Liebig'sche Fabricat fast das einzige, von Fray Bentos zu uns gelangende. Die Bereitung des Fleischextractes geht darauf hinaus, die in Wasser löslichen Theile des Fleisches zu erhalten, dagegen Fett, Eiweiss zu entfernen, da sie die Haltbarkeit des Präparates wesentlich in Frage stellen

würden. Hierbei gehen allerdings gerade die sogen. Nährstoffe, welche in dem Fleischsafte enthalten sind, verloren, und das Fleischextract erhält die Bedeutung als Verdauungsmittel. Ueber den Werth desselben als solches zu reden, ist jetzt nicht mehr nöthig, da die kurze Zeit der Einfuhr schon hinlänglich die Brauchbarkeit erwiesen hat und der Verbrauch sich von Tag zu Tage steigert.

Die Veröffentlichung einer neuen Untersuchung des von Buschenthal in Montevideo bereiteten Extractes folgt namentlich deshalb, um einen Anhalt zu geben, wie gleichmässig ein derartiges Präparat zu beschaffen ist.

In Weingeist lösliche Theile. Nach Liebig sollen mindestens 60 p. c. in Weingeist von 80 p. c. lösliche Theile vorhanden sein. Fleischextract von Fray Bentos ergab früher (1869) dem Vf. 81,5 p. c. lösliche Stoffe, das Fleischextract von Buschenthal 1870 = 80,76—81,24 p. c. 1873 gaben 4,236 Grm. Fleischextract von Buschenthal 0,841 Grm. in Weingeist von 80 p. c. unlösliche Theile = 19,85 p c. oder 80,15 p. c. lösliche. — *Wasser.* 1870 wurden durch Austrocknen bei 110° C. 16—17,0 p. c. Wasser aus dem Fleischextracte von B. erhalten, bei demjenigen von Fray Bentos 16,0 p. c.; 1873 ergab das erstere bei 4,432 Grm. Extract 0,706 Grm. Wasser = 15,92 p. c. — *Fett und Eiweiss.* Beide konnten überhaupt nicht nachgewiesen werden, sollen auch nicht vorhanden sein. 13,582 Grm. Extract gaben an Aether nur 0,026 Grm. lösliche Theile ab = 0,19 p. c.; 1870 wurden 0,2 p. c. erhalten, grösstentheils flüchtige Substanzen. — *Stickstoff.* Extract aus Fray Bentos ergab Vogel = 9,51 p. c., Extract von B. ergab dem Vf. 9,56—9,99 p. c. 1870, Extract von B. ergab dem Vf. 9,47 p. c. 1873. — *Asche.* 2,487 Grm. Fleischextract von B. gaben 0,528 Grm. Asche = 21,3 p. c., die frühere Untersuchung hatte 21,36 p. c. geliefert. Die weitere Prüfung der Asche ergab, auf das Extract bezogen, 5,92 p. c. Phosphorsäure, 8,87 p. c. Kali und 2,46 p. c. Natron; früher wurden gefunden = 6,1 p. c. Phosphorsäure, 2,3 p. c. Natron u. 9,0 p. c. Kali. Eine zweite wiederholte Untersuchung des Fleischextractes auf Asche ergab 21,37 p. c. Asche und darin, auf das Extract bezogen, 8,89 p. c. Kali, 2,10 p. c. Natron und 6,09 p. c. Phosphorsäure.

Die Resultate ergeben so übereinstimmende Zahlen gegenüber den vor 3 Jahren gewonnenen, dass dadurch der unleugbare Beweis der Reinheit und Gleichmässigkeit des Fabricates erhalten wird; event. sind durch gleiche Untersuchungen leicht Verfälschungen und Verunreinigungen zu erfahren. (Arch. Pharm. [3] **3.** 399.)

Basham, Ueber den *Ursprung des Zuckers in der Harnruhr.* Zur Erklärung der grossen Menge Zucker, welche sich im Harne der Diabetischen findet, sind bis jetzt nicht weniger als fünf Theorien aufgestellt worden, ohne dass man mit Bestimmtheit sagen kann, welche und ob überhaupt eine von ihnen richtig ist. Da es aber immerhin von Interesse ist, sie zu kennen, so sollen sie hier kurz skizzirt werden. 1. Theorie von Bouchardat. Die stärkemehlartigen Bestandtheile der Nahrungsmittel werden durch verschiedene organische Materien in Zucker verwandelt; solche Materien sind der Speichel, der pankreatische Saft, der alkalisch gewordene Magensaft (welcher dadurch seine Eigenschaft, das Fleisch aufzulösen, eingebüsst hat). Nach B. entsteht nun der meiste, wo nicht aller diabetische Zucker aus derartigen Nahrungsmitteln, indem der Verdauungsprocess bei Diabetischen anders verläuft als bei Gesunden. 2. Die Entdeckung der zuckerbildenden Eigenschaft der Leber durch Cl. Bernard hat zu der Annahme geführt, dass die Harnruhr eine Folge der durch krankhafte Reizung des grossen sympathischen Nerven hervorgerufenen übermässigen Entwickelung dieser Eigenschaft sei. 3. Ein fast constantes Symptom der Harnruhr ist eine grosse Reizbarkeit des Nervensystemes. Da nun Cl. Bernard behauptet, dass die Reizung des Ganglien-Centrums im verlängerten Marke einen besonderen Einfluss auf die Thätigkeit der Leber ausübt; ferner, da Flourens annimmt, dass die Reizung auf dem Boden des Magens die Anwesenheit des Zuckers im Harne veranlasst, so scheint es gewiss, dass die Nerven-Centren die entfernte Ursache dieser eigenthümlichen Veränderung der Functionen des Organismus sind. 4. Wenn in Folge mangelhafter Respiration die Elemente des Zuckers in der Lunge nicht verzehrt werden, so muss derselbe sich im Blute anhäufen und in den Harn übergehen. Reynoso behauptet nun, dass in den meisten Fällen, wo die Respiration gestört ist, Zucker im Harne auftritt. 5. Man kennt die Wichtigkeit, ja absolute Nothwendigkeit gewisser Alkalisalze im Blute, denn ohne sie wären die weiteren Metamorphosen einer Anzahl von Excretions-Producten unmöglich. — Mialhe hat nun durch Analyse des Blutes Diabetischer dargethan, dass die Alkalien darin mangelhaft zugegen sind. Nach ihm verwandeln sich die mehligen Materien ebenso gut bei Gesunden wie bei Diabetischen in Zucker; nur wird bei jenen der erzeugte Zucker durch die Alkalisalze unter Mitwirkung des Sauerstoffes in der Lunge wieder zersetzt oder verbrannt, was hingegen bei diesen (den Diabetischen) wegen Fehlens der Alkalisalze nicht möglich ist. (Medical Press and Circular; Arch. Pharm. [3] **3.** 463.)

Sonnenschein, Ueber *Arsenikbeigabe zum Viehfutter.* Diese Untersuchungen wurden auf Veranlassung des preussischen Ministers für die landwirthschaftlichen Angelegenheiten mit dem Fleische einer mit Arsenikbeigabe gefütterten Kuh ausgeführt. In seinem Berichte weist Vf. u. A. auf die Arsenikesser Steiermarks und weiter auf die bekannte Thatsache hin,

dass Arsenik den Pferden eingegeben werde, um das Haar, überhaupt das ganze Ansehen zu verschönern, eine Verschönerung, welche aber nicht von Dauer, sondern gemeinhin in ein noch bedeutenderes Abfallen umschlägt. Auch die Erfolge der Beigabe von rohem Schwefelantimon zum Futter der Schweine glaubt Vf. nicht sowohl dem Antimon-Präparate selbst, als dem stets darin enthaltenen Arsenik zuschreiben zu dürfen. Worauf die wohlthätige Wirkung des Arseniks auf den thierischen Organismus beruht, scheint noch nicht festgestellt zu sein, einestheils könnte man sie analog dem Arsen so nahe verwandten Phosphor ansehen, welcher von so mächtigem Einflusse auf vermehrte Fettbildung ist; andererseits durch einen speciellen Reiz auf die motorischen Nerven erklären, jedoch sind beide Erklärungsarten nur als Hypothesen zu betrachten und ist nur das eine sicher, dass Arsen selbst nichts zur Ernährung beiträgt. Der Kuh', von welcher das zur Untersuchung dargebotene Fleisch herstammt, waren von Körte vom 1. Jan. bis zum 30. Juni 1872 in täglich von 1 bis 4 Gr. [wohl Gran] steigender Gabe im Ganzen 506,5 Grm. Arsenik als Futterbeigabe gereicht worden. Zur Untersuchung gelangten

		Arsenige Säure.
1 Pfd. Muskelfleisch von den Rippen, gefunden		0,0001910 Grm.
1 Pfd. Leber	„	0,0000639 „
1 Pfd. Lunge 2,050 Grm. Urin	nach Abschätzung	0,000010 „
1 Pfd. Milz 1 Pfd. Nieren	kaum sichtbare Spuren	0,00010 „

Hiernach haben sich in dem vorliegenden Falle in einem Pfunde Muskelfleisch $^1/_5$ Milligrm. arsenige Säure gefunden und in der Leber nur $^1/_3$ dieser Menge, während in den übrigen Theilen kaum abschätzbare, ja verschwindende Spuren nur, vorhanden waren. Wird erwogen, dass 5 Milligrm. arsenige Säure im Maximo auf einmal vorgeschrieben werden dürfen', so kann man um so weniger den Genuss des von einem mit Arsenikbeigaben gefütterten Vieh stammenden Fleisches als schädlich betrachten, als selten von einem einzigen Menschen in einem Tage ein Pfund Fleisch verzehrt wird. Jedoch bedarf diese Frage einer eingehenden sanitätlichen Erwägung und betrachtet der Vf. den vorstehenden Versuch nur als einen vorläufigen, der eine Wiederholung verdient, um unter anderen Verhältnissen gewonnene Resultate mit den vorliegenden vergleichen und so den Boden für einen sicheren Schluss gewinnen zu können. — Die Menge der arsenigen Säure ist aus der aus dem Niederschlage von Schwefelarsen dargestellten arsens. Ammoniak-Magnesia berechnet worden (Arch. Pharm. [3] **3.** 455.)

7. Analytische Chemie.

G. C. Wittstein, Ueber die *Ermittelung des Ammoniaks.* In neuester Zeit ist in wissenschaftlichen Zeitschriften häufig von dem Nessler'schen Reagens auf Ammoniak die Rede, welches aus einer stark alkalisch gemachten wässerigen Lösung des Quecksilberjodides in Jodkalium besteht. Dasselbe soll nämlich alle bisherigen Reagentien auf das flüchtige Alkali an Empfindlichkeit übertreffen. Hiermit aber stimmen des Vfs. Erfahrungen nicht überein, wie aus Folgendem hervorgeht. Das bekannte Verhalten einer Quecksilberchloridlösung zu Ammoniakliquor empfahl zuerst Einbrodt (1852) zur qualitativen Erkennung des Ammoniaks, und machte auch auf die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln aufmerksam. Da man aber bis zu jener Zeit nicht anders wusste, als dass der beim Zusammentreffen jener beiden Agentien entstehende weisse Niederschlag (der Mercurius präcipitatus albus = $HgCl + HgNH_2$) schon in etwa 600 Thln. Wasser löslich sei, so versprach der Vf. von dem neuen Reagens keine grosse Empfindlichkeit, und hielt es daher für geboten, einige Versuche darüber anzustellen. Diese Versuche ergaben aber, dass die Reaction schon in den verdünntesten Lösungen eintritt, dass dadurch noch $^1/_8$ Milliontel freies Ammoniak entdeckt werden kann, und dass mithin der weisse Quecksilberpräcipitat in Wasser ganz unlöslich ist. „Uebrigens," schloss Wittstein seine damalige (1853) kleine Mittheilung, „können auch Fälle vorkommen, in welchen dieses so empfindliche Reagens auf freies Ammoniak seinen Dienst gänzlich versagt. Wenn z. B. die Probe zugleich ein alkalisches Jodmetall enthält, so erfolgt durch die Sublimatlösung Anfangs ein gelblicher Niederschlag, der beim Schütteln wieder verschwindet, ohne dass die Ammoniak-Reaction eintritt, wenn dieses auch durch den Geruch wahrnehmbar ist. Fährt man mit dem Zusatze der Sublimatlösung fort, so entsteht endlich ein permanenter rother Niederschlag = HgJ. Hier tritt also das Quecksilberchlorid eher mit dem alkalischen Jodmetalle, als mit dem in Freiheit gesetzten Ammoniak in Wechselwirkung, daher dann letzteres durch den Geruch oder durch Darüberhalten eines mit Essigsäure befeuchteten Glasstabes etc. ermittelt werden muss." Die oben erwähnte, damals von dem Vf. gemachte Beobachtung glaubt er jetzt präciser dahin erklären zu können, dass die Anfangs entstandene Doppelverbindung von Jodkalium und Quecksilberjodid durch das frei gemachte Ammoniak wieder zersetzt und

Quecksilberjodid ausgeschieden wird, und zwar in conc. Lösung als rother oder gelbrother Niederschlag, in sehr verdünnter Lösung dagegen in so fein vertheiltem Zustande, dass nur eine mehr oder minder intensive Färbung eintritt. Aus jener Beobachtung und dieser Erklärung dürfte sich wohl von selbst ergeben, dass das Nessler'sche Reagens dem Einbrodt'schen an Empfindlichkeit bedeutend nachsteht, und bestätigt wird das durch folgenden vergleichenden Versuch.

Man nehme zwei Bechergläser, giesse in jedes 100 C.-C. Wasser, lasse dann in das eine (Nr. I) nacheinander 1 Tropfen Salmiaklösung, 1 Tropfen Kalilauge und 1 Tropfen Quecksilberchloridlösung, in das andere (Nr. II) 1 Tropfen Salmiaklösung und 5 Tropfen Nessler'sches Reagens fallen. In Nr. I wird man, sowie die Quecksilberchloridlösung darin vertheilt ist, eine deutliche weisse Opalescenz wahrnehmen, in Nr. II dagegen weder Färbung noch Trübung, selbst wenn man mit dem Zutröpfeln des Nessler'schen Reagens fortfährt. Unter diesen Umständen erscheint das Kaliumquecksilberjodid als Reagens auf Ammoniak völlig entbehrlich. (Arch. Pharm. [3] **3**. 397.)

J. C. Blass, Ueber den Werth der *alkalischen Silberoxydlösung zur Bestimmung von organischen Stoffen in Wasser*. Die verschiedenen Methoden, die organischen Stoffe im Trinkwasser quantitativ zu bestimmen, sind in letzter Zeit wiederholt besprochen worden; dessen ungeachtet ist man in Verlegenheit, welcher Methode man den Vorzug, welche Methode dem Zwecke der Analyse entsprechende Resultate giebt.

I. Die mikroskopische Prüfung auf Monaden, Schwärmersporen, Vibrionen etc. hat wenig Werth.

II. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes und des Glühverlustes bietet unsichere Resultate, weil die flüchtigen, in der Zersetzung begriffenen und die leicht zersetzbaren organischen Verbindungen, auf deren Bestimmung bei Wasseranalysen hauptsächlich Werth zu legen ist, sich theilweise beim Abdampfen, und wenn es noch so vorsichtig vorgenommen werden sollte, der weiteren Untersuchung entziehen.

III. Das übermangansaure Kali. Ein ausgezeichnetes Reagens auf organische Stoffe im Allgemeinen, dessen Wirkungswerth aber bei Wasseruntersuchungen durch verschiedene Umstände, welche wohl zu berücksichtigen sind, geschwächt wird und zwar: a. Die organischen Verbindungen im Allgemeinen u. wie sie im Wasser vorkommen werden theils sofort, theils erst nach Wochen und anhaltendem Kochen durch übermangansaures Kali oxydirt. Den Zeitpunkt zu bestimmen, wenn die Zerstörung aller organischen Stoffe beendet ist, ist schwierig, wenn man ganz richtig, wie Bellamy, bedenkt (Archiv d. Pharm. **180**. Hft. 1 u. 2), dass die Uebermangansäure nur den Theil der Stoffe oxydirt, welcher ein Ueberschuss über den ist, welchen der Sauerstoff der verbrennlichen Substanz selbst zerstören könne. Das Verhältniss der Säure der verbrennbaren Elemente und des Sauerstoffes ist aber in jeder organischen Verbindung verschieden und jedes Element verlangt für sich verschiedene Mengen Sauerstoff zur Oxydation. b. Die Gegenwart von salpetriger Säure, Schwefelwasserstoff, Chlorüren und Oxydulen, welche ebenfalls oxydirt werden, geben Veranlassung zu ungenauen Schlussfolgerungen. Die verschiedenen Methoden selbst, wie übermangansaures Kali zur Bestimmung organischer Verbindungen in Wasser angewandt wird, sind: 1. Die Kubel'sche Methode. 100 C.-C. Wasser werden durch Kochen von den etwa vorhandenen Ammoniakverbindungen durch den fast nie fehlenden kohlensauren Kalk befreit und das verdunstete Wasser durch destillirtes Wasser ersetzt. 10 C.-C. Schwefels., welche in 100 C.-C. 30 Grm. conc. reine Schwefelsäure enthält, werden hinzugefügt. Eine verdünnte übermangansaure Kalilösung so titrirt, dass 6 C.-C. derselben hinreichen, um 10 C.-C. Oxalsäurelösung zu oxydiren, welche in 1000 C.-C. 0,398 Grm. Säure enthält, setzt man im Ueberschusse zu, so dass nach längerem Kochen die rothe Farbe nicht verschwindet. 10 C.-C. dieser Oxalsäurelösung entfärben die Flüssigkeit und diese wird dann bis zur schwachen Röthung mit übermangansaurem Kali zurück titrirt. Das übermangansaure Kali, welches nöthig war, um 10 C.-C. Oxalsäure zu oxydiren, ist bekannt, und somit ist das mehr verbrauchte übermangansaure Kali zur Oxydation der vorhandenen organischen Stoffe verwendet worden. Um den Ungenauigkeiten bei vorhandener salpetriger Säure, Chlorüren und Oxydulen zu begegnen, titrirt Kubel eine Probe kalt mit übermangansaurem Kali bis zur röthlichen Färbung. Die verbrauchten C.-C. werden später von dem Gesammtverbrauche derselben abgezogen. 2. Die Goppelsröder Methode. Dieser ging ganz richtig von dem Grundsatze aus, dass beim Kochen des Wassers, um den kleinen Fehler, welchen die vorhandenen Ammoniaksalze herbeiführen, zu beseitigen, Veränderungen der organischen Stoffe selbst vorgehen, welche den Verbrauch des übermangansauren Kalis beeinträchtigen können. 3. Bellamy schlug vor, da nach der Gleichung $5\,AsO_3 + 2(KO.Mn_2O_7) = 5\,AsO_5 + 4\,MnO + 2\,KO$ 5 Aeq. arsenige Säure den Sauerstoff von 2 Aeq. übermangans. Kali aufnehmen, um 5 Aeq. Arsensäure zu bilden, das arsenigsaure Natron zum Zurücktitriren anstatt der Oxalsäure anzuwenden. 4. Schulz gab der alkalischen Lösung des übermangansauren Kali unter anhaltendem Erhitzen den Vorzug, weil die Oxydation schneller und energischer vollendet werde.

IV. Bellamy bestimmte den ganzen Kohlenstoff der organischen Stoffe in dem Wasser.

Der Kohlenstoff, in Kohlensäure verwandelt, wird in Barytwasser geleitet und als kohlensaurer Baryt bestimmt. Man kann wohl annehmen, dass der Kohlenstoff $^1/_4$ des Gesammtgewichtes der organischen Stoffe war.

V. Man wendet nach Fleck eine alkalische Silberlösung an und folgert die Menge der organischen Substanzen aus dem Gewichte des reducirten Silbers. Diese Methode, welche zwar nicht die Gesammtmenge der organischen Stoffe in dem Wasser berechnen lässt, ist eben dadurch werthvoll, weil nur diejenigen organischen Stoffe, welche leicht zersetzbar, also gährungs- und fäulnissfähig sind, sofort zersetzt werden und Silber reduciren. Diejenigen Stoffe, welche bei anhaltendem Kochen keine Reduction des Silberoxydes herbeiführen, können wegen der Genussfähigkeit des Wassers nicht in Betracht gezogen werden. Um die Empfindlichkeit dieser Silberlösung kennen zu lernen, verdünnte der Vf. Harn mit Wasser und titrirte denselben zu verschiedenen Zeiten. Er musste wahrnehmen, dass sehr verdünnter frischer Harn auf Silberlösung reducirend wirkte und die Reduction des Silberoxydes zunahm, je älter die Harnlösung geworden war, d. h. je mehr dieselbe in Fäulniss übergegangen und mit Schimmel bedeckt war. Die alkalische Silberlösung bereitete man nach Fleck aus 17 Grm. salpetersaurem Silberoxyde, 50 Grm. unterschwefligsaurem Natron, 48 Grm. Natronhydrat auf 1 Liter destillirtes Wasser. Ihr Silbergehalt wurde durch Jodkaliumlösung, welche im Liter 16,620 Grm. Jodkaliumlösung enthielt, normirt. 100 C.-C. Jodkaliumlösung entsprechen 0,970 Grm. Silber, u. 100 C.-C. alkalische Silberlösung wurden durch 110 C.-C. Jodkaliumlösung zersetzt, so dass sie 1,067 Grm. Silber entsprechen.

1. 1 C.-C. frischer Harn wurde mit 99 C.-C. destillirtem Wasser verdünnt, mit 10 C.-C. alkalischer Silberlösung versetzt und 10 Minuten anhaltend gekocht. Es trat sofort eine Trübung ein, welche beim Kochen stärker wurde und einen schwarzbraunen Niederschlag absonderte. Nach dem Erkalten wurde mit Jodkaliumlösung titrirt; es wurden 6,2 C.-C. derselben bis zur Jodreaction in Gegenwart von Chromsäure verbraucht, so dass durch den verdünnten Harn 0,0051 Grm. Silber reducirt wurde. 10 Tage später wurden von derselben Harnlösung 0,0072 Grm. Silber reducirt. 20 Tage später wurden von derselben Harnlösung 0,0079 Grm. Silber reducirt. 30 Tage später wurden von derselben Harnlösung 0,0102 Grm. Silber reducirt.

2. 10 C.-C. frischer Harn wurde mit 1000 C.-C. klarem Grabenwasser, welches über Kiesel fliesst, mit Wasserpflanzen bedeckt war und worin 100 C.-C. 0,00052 Grm. Silber reducirten, gemischt.

In 100 C.-C. wurden am 1. Tage 0,0056 Grm. Silber, am 10. Tage 0,0049 Grm. Silber, am 20. Tage 0,0044 Grm. Silber, am 30. Tage 0,0041 Grm. Silber reducirt. Die Wasserpflanzen vegetirten in demselben weiter. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Fäulniss des Harnes auf die Reduction der alkalischen Silberlösung Einfluss hat und Wasser-Pflanzen flüchtige organische Stoffe aufnehmen und dadurch die Reductionsfähigkeit der Silberlösung abnimmt.

3. 1 C.-C. frischer Harn wurde mit 1000 C.-C. destillirtem Wasser vermischt. 250 C.-C. dieser Verdünnung reducirte 0,0017 Grm. Silber, 10 Tage später reducirte 250 C.-C. dieser Mischung 0,0021 Grm. Silber, 20 Tage später reducirte 250 C.-C. dieser Mischung 0,0026 Grm. Silber.

4. 1 C.-C. frischer Harn wurde mit 2000 C.-C. destillirtem Wasser vermischt. 500 C.-C. dieser Mischung mit 10 C.-C. Silberlösung versetzt und anhaltend gekocht, liessen nach längerer Zeit nicht die geringste Trübung erkennen, und die Differenz der verbrauchten Jodkaliumlösung war so gering, dass sie mit ihrer Normirung auf die Silberlösung zusammenfiel. Das Becherglas mit der übrigen Mischung wurde mit Papier bedeckt und der Sonne 10 Tage exponirt. Nach dieser Zeit wurden 0,0032 Grm. Silber reducirt. Bei stärkeren Verdünnungen ist Silberlösung nicht anzuwenden. Man findet sehr häufig die Brunnen auf dem Lande in der Nähe von Miststätten und Mistjauchenlöchern angelegt; bei anhaltendem Regen werden erstere angezogen, letztere steigen über, durchdringen die Erde bis zum Niveau des Quellwassers und verunreinigen dasselbe. Aus diesem Grunde wählte Vf. den Harn zu obigen Versuchen.

Diese Methode, organische Substanzen in Wasser annähernd zu bestimmen, d. h. den Werth des Wassers als Trinkwasser festzusetzen, ist leicht und rasch auszuführen, und kann, wenn die Analyse in sanitätspolizeilicher Hinsicht ausgeführt wird, genügen. Wird die alkalische Silberlösung durch 500 C.-C. des zu untersuchenden Wassers nach längerem Kochen nicht reducirt, d. h. fällt der Verbrauch der Jodkaliumlösung auf Silber mit seiner Normirung zusammen, so kann das Wasser wegen seiner vielleicht dennoch vorhandenen organischen Stoffe nicht für gesundheitsgefährlich gehalten werden. (Arch. Pharm. [3] 3. 405.)

8. Technische Chemie.

X. Landerer, Notizen über die *Farben der alten Hellenen u. Römer*. (Arch. Pharm. [3] **3**. 471.)

H. Hartmann, *Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika: Gold.* (B.- u Hüttenm.-Ztg. **32**. 419.)

Burkart, Ueber Rossiter W. Raymond's Darstellung des *Berg- und Hüttenwerks-Betriebes auf dem Westabhange des Felsengebirges* im Jahre 1871. (Berg- und Hüttenm.-Ztg. **32**. 417.)

Siemens' *Rotator zur directen Darstellung von Eisen aus Erzen.* (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 423.)

X. Landerer, Ueber die *Ausschmelzung der Ekboladen von Laurium.* Ekboladen nennt man in Griechenland die Bleierden, die in den Laurischen Bergwerken aufgefunden wurden. Selbe stammen von dem mit dem tauben Gesteine von Bleisulphureten mit abgeschlagener Galéne argentifère her, die, als von unbedeutendem Werthe, gegenüber den so reichlich ausgebeuteten Bleierzen bei Seite geschafft und auf den Bleihalden ausgebreitet wurden. Dieses Bleisulphuret wurde durch den Einfluss Tausender von Jahren in kohlensaures, schwefels., phosphors. Bleioxyd umgewandelt, und nicht unwahrscheinlich ist es, dass auch die von dem Abtreiben des Silbers sich in Unmasse findende Bleiglätte, die die Alten Molybdiles, Lytharjinctes, Chrysites, Argyntes nannten, als unbrauchbar, indem die Alten das metallische Blei zu wenigen Gegenständen nur verwendeten, mit diesen anderen Bleierden als von beschränktem Nutzen auf diese Schlackenhalden geworfen wurden, denn unter diesen Ekboladen* finden sich tausende von Trümmern von Kapellen mit Lythargyum imprägnirt und pfundschwere Stücke Lythargyum wurden unter diesen Bleierden aufgefunden. Ob die Millionen Tonnen Bleiglätte, die beim Abtreiben des Silbers als Nebenproduct gewonnen wurden, durch Reduction auf metallisches Blei gewonnen u. wozu selbes verwendet wurde, ist nicht zu bestimmen. Aus Blei gearbeitet findet man Bleiplatten, Schleudersteine, Bleiweiss zu Farben und Schminken, Psimetheon genannt. Nach Berechnungen der in Millionen von Tonnen sich findenden Ekboladen und Bleierden können aus denselben für $1^1/_2$ Billion Francs Werth Blei ausgeschmolzen werden. Nach anderen Berechnungen für 800,000,000 silberhaltiges Blei, aus dem durch die ingeniöse Methode des Pattinson mittels Zusatz von Zink das Silber vom Blei abgeschieden werden kann, indem das Zink mit dem Silber eine schneller erstarrende Masse bildet, während das Blei flüssig bleibt. Aus dem zinkhaltigen Silber wird sodann das Silber durch Destillation des Zinkes geschieden und durch Cuppellation das Silber in reinem metallischen Zustande erhalten. Um jedoch diese Bleierden zu gewinnen, müssen diese mit taubem Gesteine, mit sand- und thonerdehaltigen Erdarten gewonnenen Bleierden durch einen Waschprocess concentrirt werden und aus diesen werden 8—10 p. c. Bleierden gewonnen. Werden diese sodann mittels Steinkohlentheer, oder Steinöl nach Vfs. Versuchen, aus Zante, das Pissasphaltum-Maltha des Herodot, wo sich selbes in Menge findet und reichlich mit Wasser gemengt, entquillt, und mit Steinkohlenpulver in Ziegelsteinform gebracht und in Hochöfen, Feueröfen oder Fabriköfen geschmolzen, so lässt sich daraus das silberhaltige Blei gewinnen. Aus den seit den althellenischen Zeiten, seit den Zeiten des Perikles nutzlos dagelegenen Blei-Schlacken, Skorien, die noch 5—8—10 bis 14 p. c. silberhaltiges Blei enthielten u. enthalten und seit 8—10 Jahren ausgeschmolzen werden, wurden durch eine Französisch-Italienische Gesellschaft mehr als 60 Millionen Frcs. an Werth des Bleies gewonnen. Diese Ekboladen beschäftigen die ganze hellenische und europäische Welt.

Diese laurischen silberhaltigen Bleierze, aus denen die Alten ihr Silber gewannen, das Perikles zu den von der ganzen Welt angestaunten Monumenten der Akropole, der langen Mauer, Pyraeus etc verwendet, bestehen aus Blei 80, Schwefel 12 und Schwefelsilber. Aus 30 Okken solchen Bleies können 5—7 Quentchen Silber abgeschieden werden. (Arch. Pharm. [3] **3**. 472.)

---

* Dieses Wort Ekboladen stammt von dem griechischen Zeitworte ἐκβάλλειν abscheiden, wegwerfen als unnütz, ab.

Ueber die Gasentwickelung aus dem flüssigen Roheisen,

von

A. Ledebur.

Anknüpfend an die Untersuchungen von Troost und Hautefeuille (C.-Bl. 1873. 242) bemerkt Vf., dass es in Bezug auf dieselben nicht überflüssig erscheinen dürfte, jene im kleinen Maassstabe nachgewiesenen Eigenschaften des Gusseisens, Stahles und Schmiedeeisens durch einige in der Praxis beim Giessen des Roheisens beobachtete Thatsachen zu ergänzen.

Nach des Vfs. Beobachtungen sind es drei Ursachen, welche eine Gasentwickelung im flüssigen Roheisen hervorrufen, nämlich:

1. ein Entweichen von Gasen, welche im Schmelzofen vom flüssigen Metalle gelöst waren und beim Abstechen oder Giessen in Folge theils des verringerten Druckes, theils der heftigeren Bewegung des Eisens, theils gewisser bei der Erstarrung desselben eintretender Processe wieder gasförmige Gestalt annehmen;

2. eine Bildung von Gasen, eingeleitet durch chemische Processe in Folge der Berührung des flüssigen Eisens mit der atmosphärischen Luft;

3. eine Bildung von Gasen, eingeleitet durch chemische Processe in Folge der Berührung des flüssigen Eisens mit den Wandungen der Gussform.

Ad. 1. Bezüglich der sub I genannten Ursache kann nach dem Vf. ein Entweichen von aufgelösten Gasen in denjenigen Temperaturgraden, welche den Schmelzpunkt des Roheisens bedeutend übersteigen, nur eine Folge des verringerten Druckes nach dem Verlassen des Schmelzofens oder der Statt findenden Bewegung des Eisens, nicht aber direct der beginnenden Abkühlung sein, wie viele Metallurgen annehmen. Es ist bekannt, dass bei Flüssigkeiten das Vermögen, Gase zu lösen, ihrem Wärmegrade umgekehrt proportional ist; es scheint kein Grund zu der Annahme vorzuliegen, dass in höheren Temperaturen die Flüssigkeiten sich nicht in gleicher Weise verhalten sollten. Nur wenn mit der Abkühlung der Flüssigkeit zugleich eine Veränderung in ihrer Constitution eintritt, und das ist bekanntlich beim Roheisen häufig der Fall, kann diese Aenderung ein verringertes Lösungsvermögen für Gase und damit ein Entweichen der bereits gelösten Gase zur Folge haben. Nach allen bisher beobachteten Thatsachen beginnt aber jene Aenderung in der Constitution des Roheisens, insbesondere des grauen Roheisens, erst wenig oberhalb seines Schmelzpunktes und setzt sich bis zur dunkeln Rothglühhitze fort; es wird daher auch nur in dieser Periode von einem Entweichen gelöster Gase als Folge der Abkühlung die Rede sein können.

Es scheint leider von L. Troost und P. Hautefeuille nicht constatirt worden zu sein, wie sich graues Roheisen und weisses (Spiegeleisen) bezüglich ihrer Fähigkeit, Gase zu lösen, gegeneinander verhalten.

Die Beobachtungen in der Praxis lassen schliessen, dass weisses Roheisen (Weissstrahl, Spiegeleisen) grössere Mengen Gas aufzulösen im Stande sei, als graues Roheisen, oder mit anderen Worten, dass das Löslichkeitsvermögen mit dem Gehalte an graphitischer (im flüssigen Roheisen gelöster, nicht gebundener) Kohle umgekehrt proportional sei.

Man beobachte die Erscheinungen beim Abstechen der verschiedenen Roheisensorten aus dem Hohofen.

Graues graphitreiches Eisen entströmt ruhig mit mehr oder minder weisser Farbe dem Stichloche, zeigt, zum Stehen gekommen, die bekannten Figurenbildungen an der Oberfläche (Spiel des Eisens) in grösserer oder geringerer Lebhaftigkeit und erstarrt, ohne eine andere Gasentweichung zu zeigen, als in einzelnen Fällen hier und da ein weisses oder blaues Flämmchen, auf Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyd deutend.

Spiegeleisen fliesst mit weisser Farbe aus dem Ofen ab und einzelne Eisenkügelchen auswerfend; die Oberfläche ist eingehüllt in Flammen, theils von blendender Weisse und einen dichten weissen Rauch ausstossend, die Erstarrung erfolgt rasch und ohne Spiel.

Jene weisse rauchende Flamme ist charakteristisch für das Spiegeleisen und verräth dessen Gegenwart auch in weniger kohlereichen Eisensorten und selbst in Mischungen mit grauem Eisen. Dieselbe beweist das Entweichen einer Gasart. Welcher Beschaffenheit dieses Gas sei, ist noch nicht genügend untersucht worden. Der weisse Rauch, grossentheils aus Kieselsäure bestehend*, verräth die Anwesenheit eines siliciumhaltigen Gases. Alle Combinationen lassen darauf schliessen, dass eine Verbindung von Siliciumwasserstoff — $Si\,H_4$ — dort verbrenne, entweder durch die Einwirkung des gelösten Wasserstoffs auf den Siliciumgehalt des Roheisens oder selbstständig im Hohofen gebildet und im Roheisen gelöst. Die weiss leuchtende Flamme, die weissen Nebel, sind Merkmale dieses Gases.

Dass ein solches Gas wirklich im Hohofenprocesse eine Rolle spielt, scheint dem Vf. auch durch den weissen Rauch der Gicht- und Tümpelflamme der Hohöfen, zum grossen Theile aus Kieselsäure bestehend, erwiesen. Jener Rauch als weisser Beschlag — besonders bei Gaargang des Ofens — die oberhalb der Flamme befindlichen Theile überziehend (nicht mit dem aus mechanisch fortgerissenen Theilen der Beschickung bestehenden „Gichtstaube" zu verwechseln), kann unmöglich, soweit er aus Kieselsäure besteht, das Product einer Sublimation sein — denn Kieselsäure ist in weit höherer Temperatur nicht flüchtig —, sondern lediglich der Verbrennung einer gasförmigen Siliciumverbindung, und unter diesen, soweit sie bis jetzt bekannt sind, ist allein für Siliciumwasserstoffgas die Möglichkeit des Entstehens in jedem Hohofen gegeben.** Dass, wie erwähnt, jener Beschlag reichlicher bei dem Gaargange des Ofens erscheint, also bei vollständiger Reduction aller Metalle, Erden und Säuren, spricht gleichfalls für diese Annahme.

Neben dem Siliciumwasserstoffgas wird die brennende, das fliessende Spiegeleisen einhüllende Gasschicht auch Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas enthalten.

Die Anwesenheit von Wasserstoffgas selbst noch im erkalteten Roheisen ist durch Analysen nachgewiesen, auf die Vf. unten zurückkommen wird; für die Bildung von Kohlenwasserstoffgasen sind die Bedingungen leicht gegeben.

Weisses kohlenstoffarmes Roheisen, bei Rohgang erblasen — grelles Eisen —, fliesst mit röthlicher Farbe aus dem Ofen, wirft mit Lebhaftigkeit sternartige, bläulich schimmernde Funken aus, die sich nicht selten in der Luft zertheilen und neue Funken bilden; dagegen fehlen die Flammen und der Rauch des Spiegeleisens, und das Eisen erstarrt bald.

Jene Funken sind Eisentheilchen, nach Deville von entweichendem Kohlenoxydgas ausgeworfen, in der Berührung mit der Luft sich oxydirend, dadurch aufs Neue Kohlenoxydgas bildend und in neue Funken sich theilend. Das im Eisen gelöste Kohlenoxydgas aber wird gebildet durch Berührung des leicht oxydirbaren grellen Roheisens mit dem Gebläsestrome wie mit der Kieselsäure der Schlacke, und wiederum durch die Einwirkung der so entstandenen Oxyde auf die Kohle des Roheisens. Dass eine starke Gasentwickelung beim Rohgange des Hohofens Statt findet, verräth sich durch das heftige Kochen und Wallen der vor den Formen sichtbaren Schlacke. Die Frage aber, weshalb die beim Spiegeleisen constatirte starke Gasent-

---

* Hüttendirector Büttgenbach in Neusser Hütte, dem Vf. diese Mittheilung verdankt, fand bei der Analyse eines solchen Rauches neben Kieselsäure noch Schwefelcalcium und Cyansalze mit Mangan und Eisen als elektropositiven Bestandtheilen.

** Siliciumfluorid und Siliciumchlorid können nur sehr ausnahmsweise in den Gasen einzelner Hohöfen auftreten und verdienen deshalb keiner Erwähnung.

weichung nicht gleiche Erscheinungen veranlasse, wird beantwortet einestheils durch die grössere Dünnflüssigkeit des Spiegeleisens, welche ein leichteres Entweichen des Gases gestattet und dem heftigen Auswerfen von Eisentheilchen (Spratzen) überhaupt vorbeugt, anderentheils durch die schwerere Oxydirbarkeit desselben an der Luft, in Folge deren wir wohl die ausgeworfenen Eisentheilchen als solche, nicht aber jene schwirrenden, sternartigen Funken erblicken, welche einem Oxydationsprocesse ihr Entstehen verdanken.

Dass eine gelöste Gasart aus dem grellen Roheisen entwich, wird ausserdem durch die nach dem Erstarren desselben im Innern auftretenden zahlreichen Höhlungen, ihrer Form nach von Gasblasen herrührend, erwiesen. Graues Gusseisen zeigt diese Gasblasen nicht oder höchst selten; ebensowenig das leichtflüssige Spiegeleisen, aus dem das Gas bei einer über seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur entwich; grelles Eisen stets. Dieselben haben meistens längliche, wenn sie an der Oberfläche münden, trichterförmige Gestalt und sind wohl zu unterscheiden von den flachen, muldenförmigen Vertiefungen an der Oberfläche einiger Eisensorten, auf die Vf. unten zurückkommen wird.

Die den Guss mit Stahl so sehr erschwerenden Blasenräume in demselben verdanken ihr Entstehen derselben Ursache: einer Entwickelung gelöster Gase, welche bei ihrem Aufsteigen von dem inzwischen erstarrenden Metalle zurückgehalten wurden.

Das graphitreiche graue Roheisen, das Spiegeleisen und das grelle Roheisen können als die extremsten Typen sämmtlicher übrigen Roheisengattungen betrachtet werden, welche letztere sich in unzähligen Abstufungen zwischen je zweien der genannten drei Sorten einreihen. Deshalb finden sich einzelne der so eben beschriebenen Erscheinungon in schwächerm Grade bei allen übrigen Roheisenarten wieder, je nachdem dieselben sich ihrer Beschaffenheit nach mehr der einen oder der anderen jener drei Species nähern. Weisses Roheisen vom gaaren Gange, aber mit schwächerem Kohlengehalte als Spiegeleisen (Weissstrahl) zeigt z. B. noch den Rauch des Spiegeleisens, aber schon hin und wieder die Funken des grellen Roheisens u. s. f.

Die gemachten Beobachtungen bestätigen den oben aufgestellten Satz, dass ein Graphitgehalt des Roheisens der Aufnahme von Gasen in quantitativer Beziehung entgegen wirke; sie lassen aber ferner den Schluss ziehen: dass kohlereiches Eisen vorzugsweise wasserstoffhaltige Gase, kohlearmes, insbesondere an gebundenem Kohlenstoff armes Eisen vorzugsweise kohlenstoffhaltige Gase zu lösen im Stande sei.

Es liegen Analysen von Gasen vor, welche im Vacuum aus erkaltetem Eisen ausgezogen waren. Wenn auch nicht anzunehmen ist, dass die Zusammensetzung des im erkalteten Eisen zurückgebliebenen Gasgemisches der Zusammensetzung der im flüssigen Roheisen gelösten Gasarten genau proportional sei, so ist eine annähernd gleiche Zusammensetzung immerhin nicht unwahrscheinlich, und es mögen deshalb diese Analysen, welche jenen Schlussfolgerungen conforme Resultate liefern, hier folgen:

1. Im weissen kohlehaltigen Roheisen fanden Troost und Hautefeuille: Wasserstoff 74,07, Kohlenoxyd 16,76, Kohlensäure 3,59, Stickstoff 5,35.

2. Im halbirten, mässig grauen Holzkohleneisen (meistens mit erheblichem Gehalte an gebundener Kohle) fand Cailletet: Wasserstoff 38,60, Kohlenoxyd 49,20, Stickstoff 12,20.

3. Im grauen Cokesroheisen fand Derselbe: Wasserstoff 33,70, Kohlenoxyd 57,90, Stickstoff 8,40.

4. Endlich im Stahle (also in Bezug auf Kohlegehalt dem grellen Roheisen nahestehend) fanden Troost und Hautefeuille: Wasserstoff 22,27, Kohlenoxyd 63,65, Kohlensäure 2,27, Stickstoff 11,36.

Ad. 2. Zur Besprechung derjenigen chemischen Processe, welche, eingeleitet durch die Berührung der atmosphärischen Luft mit dem flüssigen Roheisen, eine

Gasentwickelung in letzterem hervorrufen können, müssen wir wiederum einen Blick auf die Erscheinungen werfen, welche sich an der Oberfläche des ruhig stehenden flüssigen Roheisens bis zu dem Eintreten völliger Erstarrung entwickeln.

Es wird vorausgesetzt, dass die Erscheinungen des „Spieles" beim flüssigen Roheisen im Allgemeinen bekannt sind. Dieses Spiel wird hervorgerufen durch ununterbrochene, regelmässige, selbstständige Bewegungen des ruhig stehenden Eisens, in Wechselbeziehung stehend zu dem Krystallisationsbestreben desselben, welche durch ein stetiges Zerreissen des an der Oberfläche gebildeten Gusshäutchens bestimmte, sich stets erneuernde Figuren erscheinen lassen. Diese Figuren bilden eben das Spiel des Eisens und geben, da sie bei bestimmten Eisensorten stets in genau derselben Weise wiederkehren, dem geübten Auge ein Erkennungszeichen für die Beschaffenheit des Eisens. Je lebhafter jene selbstständigen Bewegungen sind, desto lebhafter zeigt sich als Folge davon das Spiel des Eisens. Stark graphitisches (hochgaares) Gusseisen lässt nur wenige Secunden lang ein schwerfälliges Spiel sehen, die Oberfläche zeigt, auch wenn das Eisen längere Zeit flüssig bleibt, wenig Leben, und das Eisen erstarrt schliesslich mit ebener, mit einem feinen Gusshäutchen (grösstentheils aus Eisenoxyduloxyd bestehend) bedeckter, glatter Oberfläche. Graues, aber doch weniger graphitreiches Eisen als das vorige — halbirtes Gusseisen — zeigt lebhafte Bewegung; ununterbrochen entstehen in rascher Aufeinanderfolge neue Figuren, das vorher gebildete Gusshäutchen zerreissend, zusammenschiebend, dem atmosphärischen Sauerstoffe neue Flächen nicht oxydirten Eisens darbietend. Bald erscheinen kleine schwarze Bläschen, Anfangs kleiner als ein Stecknadelknopf, sich vereinigend und dadurch anwachsend, bis sie in Erbsengrösse und darüber das erstarrende Eisen bedecken. Untersucht man sie nach dem Erkalten, so findet man, dass sie aus einer dünnen Schicht oxydirten Eisens bestehen, welche regelmässig eine kleine muldenartige Vertiefung überdeckt. Grelles, kohlenstoffarmes Gusseisen zeigt gleichfalls lebhafte Bewegungen, doch gewöhnlich minder lange andauernd als beim halbirten Eisen; rascher als bei diesem bilden und vereinigen sich dagegen jene schwarzen Bläschen, wachsen dadurch schnell bis zu grösseren Durchmessern an und bedecken schliesslich wie Blattern die ganze Oberfläche. Auch hier findet man unter jeder Blatter eine muldenartige Vertiefung und zwar bedeutend tiefer als beim halbirten Eisen. Diese Vertiefungen beim halbirten wie beim grellen Eisen sind die Folgen einer an der Oberfläche stattgehabten Gasbildung *.

Das schon erwähnte Gusshäutchen ist ein Oxydationsproduct des Eisens und entsteht, sobald dessen metallische Oberfläche mit der Luft in Berührung tritt. Es besteht im Wesentlichen aus Eisenoxyduloxyd nebst geringeren Mengen von Manganoxydul u. s. w., theilweise mit Kieselsäure zu basischen Salzen vereinigt, ähnelt also in seiner Zusammensetzung gaarer Frischschlacke und Hammerschlag. Es bildet sich um so reichlicher, je leichter das flüssige Roheisen zur Oxydation neigt und je öfter dessen metallische Oberfläche durch Bewegung erneuert wird.

Graphitreiches graues Gusseisen neigt aber ohnehin schwieriger zur Oxydation als kohlenärmeres Eisen; die nur schwachen Bewegungen desselben beim ruhigen Stehen im flüssigen Zustande sind ausserdem nicht geeignet, eine öftere Erneuerung seiner Oberfläche herbeizuführen. Es bildet sich ein nur zartes Häutchen, oft mit ausgeschiedenem Graphit gemischt, welches die ruhig stehende Oberfläche des Eisens bedeckt hält und vor weiterer Oxydation schützt. Rasch oxydirt sich dagegen halbirtes, rascher noch grelles Gusseisen; die energischen lebhaften Bewegungen desselben aber zerreissen ununterbrochen die einmal gebildete schützende Hülle,

---

* Der durch eine Gasentweichung aus dem Innern des flüssigen grellen und stark halbirten Roheisens gebildeten trichter- oder birnenförmigen Löcher wurde oben gedacht; diese heissen bezeichnend „Senklöcher" jene muldenförmigen „Plattlöcher"

stets aufs Neue das metallische ungeschützte Eisen der Einwirkung atmosphärischer Luft aussetzend. Die entstehenden Oxydationsproducte vereinigen sich, schmelzen zu den beschriebenen Bläschen zusammen, aus diesen werden grössere, bis sie das Eisen als Blattern bedecken, welche demnach nichts Anderes sind, als grössere, durch die Bewegungen des flüssigen Eisens vereinigte Mengen der stetig zerrissenen und stetig sich wieder erneuernden Gusshaut. Diese Blattern bilden nun aber ein kräftiges Oxydationsmittel für den Kohlenstoffgehalt des darunter befindlichen flüssigen Roheisens. Ein Frischprocess, wie beim Schlackenfrischen, wird eingeleitet, Kohlenoxyd bildet sich und veranlasst in dem schon erstarrenden Eisen jene Vertiefungen der Oberfläche unterhalb der oxydirenden Schicht. Bei dünnwandigen Gussstücken, Röhren, Dampfcylindern u. s. w. findet man nicht selten bei der Bearbeitung oder beim Probiren Blasenräume, welche als Kern ein Eisenkügelchen bis zur Grösse einer Erbse enthalten. Die Entstehung dieser Blasenräume, welche für den Giessereitechniker um so verdriesslicher sind, da ihr Auftreten gewöhnlich erst nach geschehener kostspieliger und zeitraubender Bearbeitung sichtbar wird und die Verwendung des Gussstückes vereitelt, ist auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen. Das zuerst in die Gussform eintretende Eisen zerstiebt in feine Kügelchen, welche rasch erstarren und sich mit einem Oxydhäutchen bedecken. Diese Kügelchen werden nun von dem nachfolgenden flüssigen Eisen aufgenommen und ihr Oxydhäutchen auf Kosten der Kohle desselben reducirt, wobei sich Kohlenoxyd bildet. Ist nun inzwischen das bis dahin flüssige Gusseisen soweit erstarrt, dass ein Aufsteigen des Kügelchens wie des dasselbe umhüllenden Kohlenoxydgas-Bläschens an die Oberfläche unmöglich wird, so muss die beschriebene Höhlung entstehen. Dieser Fall aber tritt um so häufiger ein, da man aus technischen Gründen das flüssige Eisen ungern in einem sehr heissflüssigen Zustande in die Gussform zu giessen pflegt, sondern es zuvor bis zu einem gewissen Grade abkühlen lässt. Aus diesem Grunde findet man jene Blasenräume zahlreicher in Eisensorten mit höherem Schmelzpunkte als in den durch einen geringen Phosphorgehalt leichtflüssig gewordenen Eisensorten, welche ein rasches Aufsteigen der Kügelchen wie der Gasblasen gestatten und erstere leichter zum Schmelzen bringen; zahlreicher im grauen schottischen Eisen wie im englischen (Claylane, Yorkshire), zahlreicher im reinen schwerschmelzigen Holzkohleneisen als im Cokeseisen aus gleichen Erzen.

Genau dieselbe Gasbildung zeigt sich auch in der Förmerei an den schmiedeeisernen sogen. „Kernträgern“ oder „Kernsteifen“, falls diese nicht zuvor ihres Oxydhäutchens beraubt werden. Es bildet sich dann eine Gasblase, welche das Misslingen des Gusses vereitelt. Aus diesem Grunde entfernt der Former die Oxydhaut durch Beizen mit Säuren und schützt durch Verzinnen das Schmiedeeisen vor abermaliger Oxydation.

Wenn in der Stufenleiter vom hochgaaren grauen Roheisen zum grellen hinab die geschilderte Gasbildung an der Oberfläche des flüssigen Metalles allmälig zunahm und beim grellen Roheisen — dem am leichtesten oxydirbaren – ihre höchste Intensität erreichte, so finden wir dieselbe umgekehrte Reihenfolge, wenn wir die Abstufungen vom Uebergange des grellen Eisens zum Spiegeleisen verfolgen. Schwächer und undeutlicher wird das Spiel, kleiner und seltener die „Plattlöcher“ an der Oberfläche des Eisens bei den weissen Roheisensorten mit zunehmendem Kohlengehalte; endlich beim Spiegeleisen, der höchsten Kohlungsstufe, verschwindet beides und das Eisen erstarrt mit glatter, reiner Oberfläche.

Ad 3. Endlich kann durch Berührung des flüssigen Eisens mit dem Formmateriale eine Gasbildung hervorgerufen werden, welche nicht selten die Ursache des Misslingens werthvoller Gussstücke ist. Jede Gussform, auch die getrocknete, enthält Wasser, welches beim Giessen Dampfform annimmt, und, wenn nicht für den genügenden Abzug gesorgt ist, durch das flüssige Eisen selbst seinen Weg suchen muss. Aus dem physikalischen Processe der Dampfbildung wird ein chemischer bei-

der Berührung des Dampfes mit dem flüssigen Eisen. Wasserdampf, durch geschmolzenes Eisen streichend, bildet Wasserstoff und Eisenoxyduloxyd. Diese Gasbildung wird recht deutlich veranschaulicht, wenn man, wie es wohl durch Unachtsamkeit geschieht, Gusseisen in eine mit Lehm ausgestrichene Pfanne laufen lässt, welche nicht zuvor genügend ausgetrocknet war. Unter heftigem Aufwallen des Eisens entweichen eine Menge kleiner, schwach leuchtender Flämmchen, aus verbrennendem Wasserstoffgas — höchstwahrscheinlich auch Kohlenwasserstoff — bestehend, während die Oberfläche des Eisens sich mit „Schlacke" — Eisenoxyduloxyd — bedeckt.

Noch in anderer Weise kann der Wassergehalt des Formsandes gasbildend wirken.

Allen Giessereitechnikern ist es bekannt, dass, wenn man stark schwefelhaltiges Eisen zum Giessen verwendet, die daraus hergestellten Gussstücke sehr häufig Blasen von beträchtlicher Grösse enthalten, welche offenbar von eingeschlossenem, durch die dickflüssige Beschaffenheit des schwefelhaltigen Gusseisens am Entweichen verhindertem Gase herrühren. In der Giesserei nennt man derartiges Eisen „faulbrüchig". Der deutlich wahrnehmbare Geruch im flüssigen Zustande desselben nach schwefliger Säure constatirt, dass eine wirkliche Gasbildung stattfand. Dieses Gas ist Schwefelwasserstoff, welcher an der Luft zu schwefliger Säure verbrennt.

Der Vorgang zur Bildung dieses Schwefelwasserstoffgases ist ein sehr einfacher. Schwefeleisen mit Wasserdampf bildet Schwefelwasserstoff und Eisenoxyduloxyd; diese Reaction ist bekanntlich beim Hohofenbetriebe zur Entschwefelung des Roheisens mehrfach versucht worden. In dem Umstande, dass eine gegenseitige Berührung zur Einleitung des chemischen Processes genügt, dass ferner, wie erwähnt, schwefelhaltiges Gusseisen dickflüssiger als schwefelfreies ist, liegt die Erklärung dafür, dass im erstarrten schwefelhaltigen Roheisen jene Gasblasen zur Regel, in dem schwefelfreien zur Ausnahme gehören. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32.** 365.)

Kleine Mittheilungen.

Bereitung von Hefenwein, nach L. Erckmann. Gewöhnlich setzt man auf eine gewisse Quantität Weinhefe fünf Mal so viel Wasser zu und erhält dann etwas mehr wie fünf Mal so viel Wein, als man Weinhefe verwandt hat. Steht uns z. B. eine Menge von 100 Liter dickbreiiger Weinhefe zu Gebote, so werden diese mit 500 Liter Wasser, in denen man zuvor 150 Pfd. Kartoffelzucker gelöst hat, versetzt. Dabei verfährt man in der Weise, dass man in ein gutes Weinfass die Weinhefe und 200 Liter kaltes Wasser giebt, tüchtig umrührt, die noch fehlenden 300 Liter Wasser aber in einem reinen Kessel erwärmt und in dem warmen Wasser den Kartoffelzucker löst. Ist letzteres vollständig geschehen, so löst man in der zuckerhaltigen Flüssigkeit noch 4 Pfd. Weinsäure und giebt dann diese Lösung bei einer zwischen 30 und 45° R. liegenden Temperatur zu der verdünnten Weinhefe in das Fass. Man rührt zunächst die Mischung mittels eines Holzstabes gut durch und wiederholt diese Operation auch späterhin täglich. In der Regel beginnt die Gährung sofort und hält 14 Tage bis 3 Wochen an. Dabei ist es unumgänglich nothwendig, dass der Gährungsraum eine Temperatur von 15 bis 20° R. besitzt; ist dies nicht der Fall, so bleibt nichts anderes übrig, als die Temperatur durch Errichtung eines Ofens auf diese Höhe zu bringen.

In einem Keller, dessen Temperatur unter 15° R. liegt, tritt Anfangs wohl auch Gährung ein, aber sie wird von Tag zu Tag schwächer und hört nach einiger Zeit ganz auf, ohne dass aller vorhandene Zucker in Alkohol und Kohlensäure gespalten wäre. Der nur scheinbar ausgegohrene Wein enthält vielmehr noch einen Theil des Zuckers unzersetzt, und die unterbrochene Gährung beginnt sofort aufs Neue, sobald im Sommer die Temperatur des Gährungsraumes die zur Gährung erforderliche Höhe erreicht hat. Diese nachträgliche zweite Gährung schädigt aber den Wein in seiner Qualität sehr und muss auch dem Weinfabrikanten höchst unangenehm sein.

Ist die Gährung in 14 Tagen oder 3 Wochen völlig vorüber, so zieht man den Wein auf ein neues Fass ab, setzt auf je 100 Liter Wein 2 Liter fuselfreien, ca. 90procentigen Spiritus und 100 Grm. Tannin zu. Das Tannin braucht zwar nicht erster Qualität zu sein, doch sehe man auch nicht auf Billigkeit. Zu obigem Zwecke ist ein Tannin zu 3 fl. das Pfund hinreichend rein. Das

Tannin selbst wird in $^1/_2$ oder 1 Liter warmen Wassers gelöst und unter Umrühren dem Weine zugesetzt.

Nach einer abermaligen Lagerung von 4 Wochen wird der Wein hell; man zieht ihn alsdann auf ein neues mit Schwefel ausgebranntes Fass ab und sorgt dafür, dass dasselbe stets angefüllt bleibt. Von nun an schliesst sich die Behandlung des Hefenweines ganz dem des Naturweines an. Sollte der Hefenwein, nachdem er das erste Mal in ein anderes Fass abgefüllt ist, sich nicht leicht hellen, so schönt man denselben. Zu diesem Zwecke schneidet man mit der Schere auf je 100 Lit. Wein 12 Gm. Hausenblase in kleine Stücke, übergiesst dieselben mit einem Liter des zu schönenden Weines, in dem man vorher 5 Grm. Weinsäure gelöst, und lässt 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit ist die Hausenblase hinreichend aufgequollen, man setzt sie jetzt aufs Feuer, bis sie sich völlig gelöst hat, und mischt sie unter Umrühren dem Weine zu. Nach Verlauf von 8 Tagen hat sich die Hausenblase sammt den trübenden Theilen zu Boden gesetzt, und man kann nun den darüber stehenden hellen Wein auf ein reines frisch ausgebranntes Fass abziehen. Die Schönung des Weines darf stets erst nach dem Zusatze von Spiritus und Tannin stattfinden.

Sollte die Farbe des erzielten Weines zu hell sein, so kann man ihn mittels Zuckercouleur dunkler färben. Die nöthige Menge desselben muss man zuvor durch den Versuch ermitteln. Ein Zusatz von $^1/_2$ Liter gereinigtem Glycerin auf 100 Liter Wein wird in manchen Gegenden angewandt, doch trägt dieser Glycerinzusatz nicht wesentlich zur Verbesserung des Weines bei. Der Säuregehalt des Hefenweines soll 5 pr. Mille betragen. Hat er diesen Säuregehalt nicht, so kann man die fehlende Menge leicht berechnen und durch in Wasser oder in Wein aufgelöste Weinsäure nachhelfen.

Wurden bei der Bereitung des Hefenweines genau obige Mengenverhältnisse eingehalten, so soll der Wein nach ERCKMANN's Versicherung genau den richtigen Säuregehalt zeigen. Durch einen Zusatz von grossen Rosinen soll sich die Qualität des Hefenweines wesentlich verbessern lassen, und je mehr man von demselben nimmt, um so besser soll natürlich der Wein werden. Dabei ist aber freilich der Kostenpunkt zu beachten, indessen lassen schon 4 Pfund Rosinen auf 100 Liter Wein eine gute Wirkung erkennen. Die Rosinen trennt man hierzu von den Stengeln, zerschneidet sie mit dem Messer oder zerstösst sie in dem Mörser, übergiesst sie mit einer hinreichenden Menge Wasser und kocht sie eine gute Viertelstunde lang. Der entstehende Saft sammt den Rosinen wird dem gährenden Hefenweine zugesetzt. Nach dem ersten Abstiche bleiben natürlich die Hülsen der Rosinen mit der Hefe zurück. Die bei der Hefenweinfabrication entstehende Hefe wird in manchen Gegenden abermals zur Bereitung von Wein benutzt, und zwar genau in obiger Weise mit dem einzigen Unterschiede, dass man auf 100 Liter Hefe statt 500 Liter Wasser nur 400 Liter Wasser und 100 Liter geringen Naturwein nimmt. Die Hefe kann indessen bei dieser zweiten Verwendung dem Weine keinen eigentlichen Weingeschmack ertheilen und das gewonnene Product ist fade u. wässerig. (Pharm. Centralh. **14**. 374.)

Technische Notizen.

Säbelklingen aus Wolframstahl. Zu Firming in Frankreich sollen Säbelklingen von ausgezeichneter Güte, in Qualität den Damascenerklingen gleich, dadurch hergestellt werden, dass Wolframstahl mit 3 p. c. Wolfram, also harter Stahl, sowie auch weicher Stahl zu Draht ausgezogen werden. Aus beiden werden dünne Drahtstränge und zwar immer 2 Wolframstahldrähte u. 1 Weichdraht gedreht, und sobald diese Fingerdicke erreicht haben, geglüht und geschweisst. Die geschweisste Masse zerhaut man in 5 Cmtr. lange Stücke u. schweisst diese wieder zusammen, worauf dann die eigentliche Gestaltgebung folgt. Schon seit Jahren liefert der Fabrikant E. W. L. BISMANN in Hannover Wolframmetall nach Frankreich und soll es demselben gelungen sein, ein hinreichend reines Material in grossem Maasstabe für die Bronze- u. Stahlfabrication zu solchen Preisen herzustellen, dass dieselben die Anwendung des metallischen Wolframs nicht erschweren. (B.- und H.-Z. **32**. 390.)

Firniss aus Hartgummi-Abfällen. Abfälle aus Hartgummi werden in einem bedeckten eisernen Hafen 5 Minuten oder so lange über glühenden Kohlen erhitzt, bis sie vollständig geschmolzen sind, worauf man auf ein mit Fett bestrichenes Blech (damit kein Festkleben stattfindet) ausgiesst. Die erkaltete Masse wird zerbröckelt, in einer Flasche mit Benzol oder Terpentinöl übergossen und fleissig umgeschüttelt. Nach erfolgter Lösung giesst man von den abgelagerten Unreinigkeiten ab. (WITTSTEIN's Vrtljhrschr. **22**. 602.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 52. Chemisches Central-Blatt. 31. December 1873.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 7⅓ Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IV. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Kohlrausch, Notiz über die *Wärmeausdehnung des Hartgummis.* Der Ausdehnungscoëfficient für 1° fand sich

0,0000770 gemessen zwischen 16,7° und 25,3°
0,0000842 gemessen zwischen 25,3° und 35,4°.

Hiernach ist nicht nur die Ausdehnung dieser Substanz, sondern auch ihre Zunahme mit der Temperatur sehr bedeutend. Man kann den linearen Ausdehnungscoëfficienten bei der Temperatur t setzen = 0,000061 + 0,00000076 t. Zwei Streifen Zinkblech und Hartgummi mit einander vernietet, krümmen sich bei mässiger Erwärmung sehr deutlich im verlangten Sinne. Ein dünnes Elfenbeinstreifchen von 20 Cmtr. Länge an ein dergleichen aus Hartgummi mit Hausenblase angeleimt, stellt ohne Zeigerwerk ein recht empfindliches Thermometer dar, da das freie Ende sich für 1° um mehrere Millimeter verschiebt. Man kann endlich die Krümmung durch ungleiche Ausdehnung am einfachsten mit Hülfe einer blossen Platte aus Hartgummi demonstriren, denn vermöge der schlechten Wärmeleitung wirft sich dieselbe bei rascher einseitiger Erwärmung sehr erheblich. Die körperliche Ausdehnung des Hartgummis ist nach obigen Zahlen bei 0° gleich derjenigen des Quecksilbers, in höherer Temperatur noch grösser. Möglicher Weise dehnen sich andere Sorten noch stärker aus, so dass man als Curiosum ein Quecksilberthermometer herstellen könnte, dessen Scala abwärts geht. Vermuthlich hängt die starke Ausdehnung mit dem Gehalte des Hartgummis an Schwefel zusammen, für welchen bereits Kopp bei 30° den Coëfficienten 0,000061 gefunden hat. Auf der anderen Seite ist der Contrast gegen das weiche Kautschuk merkwürdig. (Pogg. Ann. **149.** 577.)

F. Kohlrausch, Ueber die Bestimmung des *Verhältnisses der spec. Wärme und die Abkühlungsgeschwindigkeit einiger Gase.* (Pogg. Ann. **149.** 579.)

A. Bergh, Ueber die Anwendung der *Sonnenwärme als mechanisch treibende Kraft.* (Pogg. Ann. **149.** 591.)

W. Feussner, Ueber die von Sekulic (C.-Bl. 1873. 593) beschriebene *Interferenzerscheinung.* (Pogg. Ann. **149.** 561.)

J. Lissajous, Ueber das *Phonoptometer*, ein zum optischen Studium periodischer oder continuirlicher Bewegungen geeignetes Instrument. (Pogg. Ann. **149.** 595.)

H. S. Rink, Ueber die *Geschwindigkeit des Schalles* nach Regnault's Versuchen. (Pogg. Ann. **149.** 533.)

H. Leyser, Ueber eine *neue Elektromaschine* nach dem Principe von Holtz. (Pogg. Ann. **149.** 587.)

G. Lippmann, Beziehungen zwischen den *capillaren und elektrischen Erscheinungen.* (Pogg. Ann. **149.** 546.)

Ed. Riecke, Beiträge zur Kenntniss der *Magnetisirung des weichen Eisens.* (Pogg. Ann. **149**. 433.)

P. Riess, Ueber die Bestimmung der *Entladungsdauer der leydener Batterie.* (Pogg. Ann. **149**. 474.)

Herm. Herwig, Ueber die *Zerstäubung der Elektroden* im galvanischen Lichtbogen. Grove glaubt, aus Versuchen mit Zinkelektroden schliessen zu dürfen, dass die zerstäubte Zinkmenge äquivalent sei der in einem gleichzeitig eingeschalteten Voltameter auftretenden Wasserstoffmenge. Vf. weist indess durch Versuche die Unrichtigkeit dieser Annahme nach. Bei Anwendung von Silberelektroden ergab sich 1. dass der Silberverlust nie auch nur entfernt äquivalent ist der entwickelten Wasserstoffmenge; 2. dass die Kugeln um so ergiebigere Verluste erleiden unter sonst gleichen Umständen, je öfter sie schon zu Versuchen dienten, d. h. je mehr ihre Form schon aufgelockert und dem übergehenden Lichtbogen anpassend geworden war; 3. dass die Verluste bei längeren Versuchen (wobei natürlich stets kurze Unterbrechung vorgenommen wurde, wenn die Kugeln sich der Schmelztemperatur zu nähern begannen) bedeutender sind, d. h. dass die höhere Temperatur der Kugeln grössere Verluste bedingt; 4. dass die positive Silberelektrode bei ungleichmässiger Beschaffenheit der gegenüberstehenden negativen Plattentheile geringere Verluste erleidet; 5. dass die zur positiven Elektrode genommenen Kugeln grössere Verluste ergeben. Es ist also nicht ausschliesslich von der chemischen Natur der Elektroden u. der angewandten Stromstärke, sondern vielmehr von mannigfaltigen Umständen abhängig, wie gross die Quantität der zerstäubten Materie ausfällt. (Pogg. Ann. **149**. 521.)

2. Allgemeine Chemie.

Gscheidlen, *Apparat zum Mischen von Lösungen* bei Abschluss der Luft. Dieser Apparat besteht aus einer Glasröhre, die an einem Ende, zur Capillare ausgezogen, in einem rechten Winkel blind endigt. Dieselbe ist in eine weitere, am anderen Ende sich verjüngende Glasröhre eingeschmolzen, in der sich ein Stück Glas befindet. Werden die beiden Glasröhren mit beliebigen Lösungen gefüllt und die offenen Enden derselben zugeschmolzen, so bricht beim Schütteln durch das Anschlagen des Glasstückes das rechtwinkelige Ende der zur Capillare ausgezogenen ersten Röhre ab und die beiden Flüssigkeiten können sich mischen. Durch gesonderte Füllung der Glasröhren können dieselben vor der Mischung verschiedenen Temperaturen ausgesetzt werden. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesbaden 1873. 110.)

K. Vierordt, Die *Farbstoff-Absorption durch Kohlenpulver.* (Pogg. Ann. **149**. 565.)

A. Winkelmann, Ueber die *Wärmeverhältnisse beim Auflösen gemischter Salze* in Wasser und die dabei eintretenden Wechselzersetzungen. 1. Bei Salzen, welche in der Lösung keine gegenseitige Zersetzung erfahren, kommt die Person'sche Relation, nach welcher die Wärmemenge, die zur Lösung eines Salzgemisches verbraucht wird, sich zusammensetzt aus den Wärmemengen, die zur Lösung der einzelnen Salze erfordert werden, um unter einander und mit der schliesslichen Lösung gleich conc. Lösungen herzustellen, der Wahrheit nahe und zwar um so näher, je geringer die Concentrationsgrade der Lösungen sind. Ebenso ist die spec. Wärme der Lösung eines solchen Salzgemisches nahezu gleich der mittleren spec. Wärme gleich concentrirter Lösungen der einzelnen Salze, aus welcher man sich die schliessliche Lösung entstanden denken kann. 2. Es ist nicht immer gleichgültig, in Form welcher Verbindungen Säuren und Basen in die Auflösung eingeführt werden, sondern es kann der Gleichgewichtszustand, der sich in der Lösung herstellt, davon abhängig sein. Ein Beispiel hierfür bietet Ammoniumnitrat und Chlornatrium einerseits und Natriumnitrat und Chlorammonium andererseits; ebenso Ammoniumnitrat und Chlorkalium einerseits und Kaliumnitrat und Chlorammonium andererseits. (Pogg. Ann. **149**. 492.)

L. Joulin, Untersuchung über die *Wechselzersetzung der Salzlösungen.* (Ann. Chim. Phys. [4] **30**. 248.)

Berthelot, Calorimetrische Untersuchungen über den *Zustand der Körper in Lösungen.* — Ueber die *Metallsalze* im Allgemeinen und die *Eisenoxydsalze* im Besonderen. Ausführlicher Bericht über frühere Arbeiten des Vfs. (Ann. Chim. Phys. [4] **30**. 145.)

3. Anorganische Chemie.

R. Boetger, *Vorlesungsversuche mit activem Wasserstoffe und activem Sauerstoffe.* Wenn man ein ungefähr 3 bis 4 Quadratcentimtr. grosses, $^1/_2$ bis 1 Mmtr. dickes Palladiumblech durch Zersetzung einer Chlorpalladiumlösung auf galvanischem Wege mit sogen. Palladiumschwarz auf beiden Seiten überzieht (um demselben zur Aufnahme von Wasserstoff eine grössere und empfänglichere Oberfläche zu geben) und sich dann eines solchen Bleches ungefähr eine Stunde lang als Kathode bei der Elektrolyse schwach angesäuerten Wassers bedient (unter Verwendung einer aus 2 bis 3 stark geladenen Bunsen'schen Ele-

menten bestehenden Batterie), so hat es sich in dieser kurzen Zeit bis zur Uebersättigung mit Wasserstoff geladen. Entzieht man es jetzt der Stromwirkung, spült es behende mit Wasser ab und bringt es in ein mit luftfreiem Wasser oder mit absolutem Alkohol oder Aether gefülltes Gläschen, so sieht man eine Zeit lang den Ueberschuss des in ihm enthaltenen Wasserstoffes in kleinen Gasbläschen stürmisch entweichen. Hat die Entwickelung des Gases endlich aufgehört und verschliesst man dann das eine oder andere der mit den genannten Flüssigkeiten gefüllten Gläser, so lässt sich das Palladiumblech mit seinem noch zurückgehaltenen Wasserstoffe, vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft geschützt, wochenlang aufbewahren, ohne seinen Wasserstoff zu verlieren. Sobald man aber das Blech aus den genannten Flüssigkeiten hervorzieht, schnell mit weichem Fliesspapiere abtrocknet und mit etwas Schiesswolle umwickelt, so kommt dasselbe, in Folge einer blitzschnell erfolgenden Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffes, innerhalb weniger Secunden ins heftigste Glühen, bringt die Schiesswolle zur Explosion und fährt dann noch 5 bis 10 Sec. lang fort, mit schwach leuchtender Flamme zu brennen. Bringt man ein solches mit Wasserstoff geladenes, mit Palladiumschwarz bekleidetes Blech in einen mit absolutem Aether gefüllten und durch Aether abgesperrten Messcylinder, so sieht man hier den Ueberschuss des aufgenommenen Wasserstoffes tumultuarisch in kleinen Gasbläschen emporsteigen und sich ansammeln. Das Volumen des Gases nimmt aber nach und nach immer mehr ab, es scheint den Aether theilweise zu desoxydiren und in Aethylen (welches bekanntlich in Aether etwas löslich ist) überzuführen; entzündet man nämlich jetzt das aus einer feinen Oeffnung ausströmende Gas, so sieht man dasselbe mit einer intensiv hell leuchtenden gelblichweissen Flamme brennen, eine Eigenschaft, welche dem reinen Wasserstoffe an sich bekanntlich nicht zukommt. Legt man ein so mit Wasserstoff geladenes Blech in eine wässerige Lösung von Kaliumnitrat, so lässt sich darin schon nach Verlauf von wenigen Minuten Kaliumnitrit nachweisen etc. — Aehnlich wie der nascirende Wasserstoff energisch reducirend wirkt, so der im Status nascendi auftretende Sauerstoff oxydirend. Der Vortragende hat bekanntlich schon vor mehreren Jahren nachgewiesen, dass ein Gemisch von staubtrocknem fein gepulverten Kaliumpermanganate und conc. Schwefelsäure in Folge der Bildung und gleichzeitigen Zersetzung der Uebermangansäure in Mangansuperoxydhydrat und Sauerstoff die energischsten Oxydationserscheinungen zu Wege bringt, indem z. B. fast alle ätherischen Oele, Alkohol, Aether, Benzol, Holzgeist, Chlorelayl, Schwefelkohlenstoff, desgleichen Schwefelblumen, Gallussäure, Tannin etc. bei leisester Berührung mit einer ganz geringen Menge dieses Gemisches blitzschnell theils mit, theils ohne Explosion sich entzünden lassen. Seinen neuesten Beobachtungen zu Folge lässt sich nun aber auch das gewöhnliche Steinkohlenleuchtgas, wenn man dasselbe aus einem Glasröhrchen mit feiner Oeffnung auf einige Gramme dieses in einem Porcellanschälchen befindlichen Gemisches aufströmen lässt, momentan entzünden. (Tagebl. d. Naturf.-Versamml. z. Wiesb. 1873. 106.)

R. Boettger, Ueber die Einwirkung des *Ammoniaks auf Silbersuperoxyd.* Das auf elektrolytischem Wege aus einer conc. Lösung von Silbernitrat auf bekannte Weise gewonnene, in langen metallisch glänzenden Nadeln auftretende Silbersuperoxyd zerlegt beim Ueberschütten mit Ammoniakflüssigkeit letztere stürmisch unter Entwickelung reinsten Stickgases und Bildung von (Berthollet'schem) Knallsilber, welches letztere in dem nicht zersetzten Antheile des Ammoniaks in Lösung bleibt. Dampft man ein wenig dieser Lösung über einem einfachen Bunsen'schen Brenner in einem kleinen eisernen Löffelchen ab, so tritt schliesslich, falls man nur mit einigen C.-C. der Flüssigkeit operirt hatte, eine gefahrlose Explosion ein. Benetzt man das fein gepulverte staubtrockne Silberoxyd mit einigen wenigen Tropfen Nelkenöl, so findet eine Entflammung des Oeles Statt und eine Reduction des Superoxydes zu rein metallisch glänzendem Silber. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesb. 1873. 106.)

4. Organische Chemie.

Städel, Ueber *gechlorte Aethane.* Reines *Aethylidenchlorid* liefert beim Chloriren $CHCl_2—CH_2Cl$ und $CCl_3—CH_3$. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesb. 1873. 110.)

V. Meyer, Ueber die Einwirkung der *Schwefelsäure auf Nitroäthan.* Rauchende Schwefelsäure liefert in der Wärme *Aethylendisulphosäure*, englische Schwefelsäure giebt *Essigsäure.* Beide Reagentien liefern daneben eine stickstoffhaltige Säure, die gummiartige Salze bildet und noch nicht rein erhalten worden ist. Alkoholisches Kali liefert mit Nitroäthan eine prachtvoll krystallisirende, stickstoffhaltige, in Wasser, Alkohol u. Aether lösliche aschenfreie Substanz, die süssen Geschmack besitzt, bei 81° C. unter totaler Zersetzung schmilzt und beim Erhitzen gelinde verpufft. Ob diese, wie zu erwarten, eine Azoverbindung ist, bleibt noch festzustellen. (Tagebl. der Naturforscher-Versamml. zu Wiesb. 1873. 105.)

Baumann, Ueber *Addition von Cyanamid.* Concentrirte Schwefelsäure, die mit gleichem Volumen Wasser verdünnt ist, mit Cyanamid zusammengebracht, veranlasst unter

starker Erwärmung eine sehr lebhafte Reaction, durch welche das Cyanamid zum grössten Theile in Harnstoff übergeführt wird, neben diesem bilden sich geringe Mengen von schwefelsaurem Ammon und schwefelsaurem Dicyandiamidin und, wenn nur wenig Säure zugesetzt wurde, auch Ammelid. Zur Erklärung der Uebertragung der Elemente des Wassers an Cyanamid durch eine so concentrirte Säure, muss wohl angenommen werden, dass das Cyanamid entweder direct mit Schwefelsäure verbindet und diese Verbindung durch Wasser in Harnstoff und Schwefelsäure zerlegt wird, oder dass unter dem Einflusse der Säure erst ein dem Dicyandiamidin analoges Cyanamidin entsteht, welches durch moleculare Umlagerung in Harnstoff übergeht. Verdünnte, etwa 5 proc. Säure bewirkt dieselbe Veränderung des Cyanamids, aber erst in längerer Zeit und unter Bildung einer grösseren Menge von Dicyandiamidin. Concentrirte Phosphorsäure verhält sich analog der Schwefelsäure. Concentrirte Salzsäure verbindet sich mit Cyanamid unter Erwärmung, aber nach Beendigung der Reaction enthält die Flüssigkeit noch reichlich Cyanamid, das erst bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit vollständig verschwindet; unter den Producten der Einwirkung der Salzsäure liess sich aber kein Harnstoff nachweisen, sondern alles Cyanamid scheint in Dicyandiamidin übergegangen zu sein. Zu Wasser allein addirt sich Cyanamid nicht, dagegen verbindet es sich mit ausnehmender Leichtigkeit mit Schwefelwasserstoff zu Sulphoharnstoffen, umgekehrt geht letzterer beim Entschwefeln unter geeigneten Bedingungen wieder vollständig in Cyanamid über. Schwefeläthyl und Merkaptan zeigen keine Einwirkung auf Cyanamid; dagegen findet wieder eine lebhafte Reaction Statt, wenn man Thiacetsäure mit Cyanamid zusammenbringt; dabei entsteht acetylirter Sulphoharnstoff neben gewöhnlichem Sulphoharnstoff. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 109.)

W. Weith, Ueber die *Entschwefelung des Diphenylsulphoharnstoffes durch* HgO. Findet diese Reaction in Benzollösung Statt, so bildet sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff *Diphenylcyanamid* $C_{13}H_{10}N_2 = C\begin{matrix}=N.C_6H_5\\=N.C_6H_5\end{matrix}$. Letzteres wird durch Verdunsten des Benzols als Anfangs syrupartige, später feste Masse erhalten, die allmälig, wahrscheinlich unter Polymerisirung, krystallinisch wird. Mit Chlorwasserstoff bildet sich $C_{13}H_{10}N_2HCL$. Durch Aufnahme von Wasser geht das Diphenylcyanamid in Carbanilid (Diphenylharnstoff) über. Anilin vereinigt sich damit schon in der Kälte unter beträchtlicher Erwärmung zu αTriphenylguanidin. Schwefelwasserstoff addirt sich zu dem Diphenylcyanamid unter Bildung von Sulphocarbanilid. Ausserdem entstehen durch weitere Einwirkung: Schwefelkohlenstoff, Anilin und αTriphenylguanidin. Seiner Bildungsweise und seinen Umsetzungen nach kommt dem Diphenylcyanamid (Carbodiphenylimid) die Structurformel $C\begin{matrix}=N.C_6H_5\\=N.C_6H_5\end{matrix}$ zu. Die Analogie in den Reactionen mit dem Cyanamid macht für dieses die Formel $C\begin{matrix}=N-H\\=N-H\end{matrix}$ höchst wahrscheinlich. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 107.)

Baumann bemerkt hierzu, dass es ihm gelegentlich einer in anderer Richtung angestellten Untersuchung über *Cyanamid* gelungen sei, durch directe Vereinigung von Cyanamid und Schwefelwasserstoff Schwefelharnstoff zu erhalten und umgekehrt nachzuweisen, dass das directe Entschwefelungsproduct des Schwefelharnstoffes nicht, wie bisher angenommen, Dicyandiamid, sondern Cyanamid ist. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 107.)

C. Wurster, Ueber die *Knallsäure*. Dieselbe wird gewöhnlich als $H_2NO_2C-C\equiv N$, Nitroacetonitril, betrachtet. Hierbei wird angenommen, dass durch den Eintritt der Nitrogruppe zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar geworden sind. Der Gruppe $C\equiv N$ schreibt man keinen acidificirenden Einfluss zu, da die Nitrile ganz neutrale Körper sind. In allen bis jetzt bekannten Nitroverbindungen der Fettreihe ist aber durch den Eintritt einer Nitrogruppe blos ein Wasserstoffatom acidificirt worden, und das Nitroäthan und Bromnitroäthan sind einbasische Säuren. Diese Thatsachen stellen die Annahme, Knallsäure sei Nitroacetonitril, sehr in Frage und scheinen dem Vortragenden die Formeln: $HNO_2C=C=NH$ für die Knallsäure und $AgNO_2C=C=NAg$ für das Knallsilber, in welchen ein Metall an dem Stickstoff sich befindet, viel wahrscheinlicher. Diese Ansicht ist bis jetzt allerdings nur Hypothese und bedarf noch der experimentellen Bestätigung. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 106.)

Blochmann, Ueber zwei *Gasanalysen*. Um das Verhalten des Leuchtgases in der Hitze bei Abschluss von Luft kennen zu lernen, wurde dasselbe durch eine auf etwa 1000° erhitzte Porcellanröhre geleitet und vor und nach dem Passiren derselben analysirt. Bei dem Durchgange durch die glühende Röhre erlitt das Gas eine bedeutende Zunahme an H, das CH_4 war unverändert geblieben, die schweren Kohlenwasserstoffe waren fast vollständig verschwunden. Im Innern der Röhre zeigte sich nach dem Erkalten ein feiner Anflug von ausgeschiedener Kohle und am Ausgange derselben hatten sich kleine feine Blättchen angesetzt, die leicht als Naphtalinkrystalle erkannt wurden. — Ferner hat derselbe die Gase, welche durch zurückgeschlagene Flamme des Bunsen'schen Brenners gebildet werden, analysirt. Ausser CO_2 u. H_2O werden durch dieselbe CO u. C_2H_2 erzeugt. Die Bildung des

Acetylens ist seit längerer Zeit bekannt, eine quantitative Bestimmung desselben war aber bisher noch nicht ausgeführt worden. Es scheint hiernach, als ob der charakteristische Geruch, welcher eine solche zurückgeschlagene Flamme schon von Weitem erkennen lässt, hauptsächlich von dieser Acetylenbildung herrühre. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 109.)

P. Rasenack, Ueber einen aus den am höchsten siedenden Antheilen des *Steinkohlentheeres erhaltenen Kohlenwasserstoff*. Das Rohproduct hinterlässt nach dem Ausziehen und Waschen mit Aether eine fein krystallinische gelbe Masse, die dem ähnlich dargestellten *Chrysen* täuschend gleicht. Aus Benzol umkrystallisirt, zeigen sich prachtvoll goldglänzende oder mehr matte gelbe Blättchen, meist verschiedenartig verwachsen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper noch weit schwerer löslich als das Chrysen, am leichtesten in den höheren Homologen des Benzols. Beim Erhitzen schwärzt er sich und schmilzt endlich unter starker Zersetzung bei etwa 310—320°; bei höherer Temperatur zeigt sich ein geringes Sublimat, das jetzt Farbe und Schmelzpunkt des gewöhnlichen Chrysens besitzt. Das nach Gräbe für Chrysen so charakteristische Chinon lässt sich aus obigem Körper nur schwierig darstellen; erst bei längerem Erhitzen mit Chromsäure und Essigsäure bilden sich geringe Mengen eines rothen Productes, das sich aber in H_2SO_4 violettroth löst; bei sehr langem Kochen jedoch zeigt das erhaltene Chinon genau die Farbe und mit Schwefelsäure genau dieselbe indigblaue Reaction, wie sie nach Gräbe für Chrysochinon charakteristisch ist. Durch beide Thatsachen, das bedeutende Sinken des Schmelzpunktes nach der Sublimation, sowie die Bildung des Chrysochinons durch langes Kochen, glaubt sich Vortragender zu dem Schlusse berechtigt, dass der fragliche Körper zum Chrysen in derselben Beziehung steht, wie das Paranthracen zum Anthracen und hofft, diese Frage bald durch Darstellung verschiedener Derivate zu entscheiden. Mit Pikrinsäure verbindet sich der Körper nur schwierig. Brom in CS_2 gelöst wirkt leicht darauf ein. Die violette Lösung des Jods in CS_2 verändert sich auf Zusatz des Körpers in gelbroth, welche Eigenschaft mit ihm das Anthracen, nicht aber das Chrysen theilt. Als interessante optische Erscheinung ist noch zu bemerken, dass der Kohlenwasserstoff auf eine Glasplatte gebracht und in den durch Kobaltglas gegangenen, directen Sonnenstrahlen betrachtet, eigenthümlich hellrosenroth erscheint; Anthracen und Naphtalin strahlen unter denselben Umständen in blauem, Chrysen in grünlichem Lichte. In der Rohsubstanz ist ausserdem noch ein intensiv grün fluorescirender Körper enthalten, mit dessen Isolirung der Vortragende beschäftigt ist. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 108.)

K. Heumann, Ueber *chlorirte Azoverbindungen des Benzols*. Der Schmelzpunkt des Azobenzols (65°) und der des Azoxybenzols (36°) liegen gerade so weit auseinander, wie der Schmelzpunkt der von ihm beschriebenen chlorirten Verbindungen analoger Constitution, denn Dichlorazobenzol schmilzt bei 184° und Dichlorazoxybenzol bei 155°; die Differenz ist in beiden Fällen 29°. Durch Eintreten von 1 At. O in das Molecul des Azobenzols entsteht daher dieselbe Schmelzpunktserniedrigung, wie beim Uebergang des Dichlorazobenzols in die Oxyverbindung. Ferner schmilzt Dichlorazobenzol um 119° höher wie Azobenzol und Dichlorazoxybenzol gleichfalls 119° höher wie Azoxybenzol, folglich wird der Schmelzpunkt des Azobenzols wie der des Azoxybenzols um dieselbe Anzahl Grade erhöht, wenn 2 At. H in diesen Verbindungen durch 2 At. Cl ersetzt werden. Diese abermalige regelmässige Veränderung der Schmelzpunkte hängt übrigens mit der zuerst erwähnten untrennbar zusammen, wie leicht durch einfache Ueberlegung gefunden werden kann. Durch Reduction des Dichlorazobenzols mittelst alkoholischen Schwefelammoniums erhielt der Vortragende, wie bereits früher (CBl. 1872. 804) von ihm mitgetheilt wurde, weisse Krystallnadeln, welche er für Dichlorhydrazobenzol hielt, doch liess der Mangel an Material damals keine fernere Prüfung zu. Nunmehr hat der Vortragende die Identität des so erhaltenen Körpers mit dem von den Herren A. W. Hofmann und A. Geyger aus Dichlorazoxybenzol dargestellten *Dichlorhydrazobenzol* constatirt. Dieser Körper färbt sich beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure zuerst dunkelroth — wohl in Folge der Oxydation zu Dichlorazobenzol — dann erhält man gleichzeitig zwei Nitroproducte von blassgelber Farbe, aber verschiedener Krystallform, doch gelingt ihre Trennung nur äusserst schwierig, da beide von Lösungsmitteln kaum aufgenommen werden. Kocht man mit rauchender Salpetersäure, so entsteht nur ein einziges Product, das grosse, dem Anschein nach, monoklinometrische Krystalle bildet, bei 188° schmilzt und nur in siedender Salpetersäure einigermassen löslich ist. Dieser Körper, mit dessen Studium H. noch beschäftigt ist, bildet sich auch beim Kochen von Dichlorazoxybenzol oder von Dichlormononitroazoxybenzol mit Salpetersäure und ist also jedenfalls kein nitrirtes Chlorazobenzol, sondern ein mehrfach nitrirtes Chlorazoxybenzol. Bei seiner Bildung aus Dichlorazobenzol fand also gleichzeitig mit der Nitrirung auch eine Oxydation Statt. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. 1873. 110.)

Th. Petersen, Ueber *Benzolkörper*. Vf. bestätigt die früher von ihm und Baehr-Predari gemachte Beobachtung, dass durch Schmelzen ihres Chlorphenols mit Kali Hydrochinon und Resorcin entsteht; das Reactionsproduct liefert reichlich Chinon. Daran an-

schliessend entwickelt derselbe eine Reihe von Constitutionsformeln von Benzolkörpern, namentlich verknüpft er durch bekannte Uebergänge Nitroparamidobenzoësäure 1:2 Diamidobenzol, Nitrobrombenzol von 38° Schm., flüchtiges Nitrophenol von 45° Schm., Chlorphenol von 175° Schm. und Brenzkatechin, ferner: 1:4 Dibrombenzol von 89° Schm., Nitrobrombenzol von 125° Schm., Nitranilin von 146° Schm., Nitrophenol von 110° Schm. und gewöhnliches Chinon. Dinitrobrombenzol wird folgerichtig als 1:2:4, ebenso Dinitrophenol von 114° Schm. und Pikrinsäure als 1:2:4:6 charakterisirt. Dinitrobrombenzol liefert aber dasselbe Phenylendiamin wie Dinitrobenzol; letzteres ist, wenn die beiden NO_2 in jenem in der 1:3 Stellung gedacht werden, auch 1:3 und für Resorcin erübrigt dieselbe Lagerung. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 107.)

Staedel, Ueber *Reduction des Benzophenons*. Beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub entstehen drei Kohlenwasserstoffe: $C_{13}H_{10}$ oder $C_{26}H_{20}$ (Tetraphenyläthylen), $C_{13}H_{11}$ u. $C_{13}H_{12}$ (Diphenylmethan); $C_{13}H_{11}$ scheint die Formel $\left\langle \begin{matrix} C_6H_4CH_2C_6H_5 \\ C_6H_4CH_2C_6H_5 \end{matrix} \right.$ zu haben. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesb. 1873. 109.)

R. Fittig, Ueber *Chinone*. Zur Aufklärung der Frage nach der Natur dieser Verbindungen und der Stellung der Sauerstoffatome in denselben wurden Versuche angestellt, das Chinon eines Kohlenwasserstoffes zu erhalten, dessen Constitution eine Orthostellung der beiden Sauerstoffatome unmöglich machte. Als solcher diente das Mesitylen, in welchem von allen Chemikern die Stellung der Methylatome 1:3:5 angenommen wird. Das *Chinon des Mesitylens* bildet sich leicht durch Behandlung einer wässerigen Lösung von salzsaurem Diamidomesitylen mit schwachen Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, sehr verdünnte Lösung von Chromsäure) und destillirt mit den Wasserdämpfen über. In reinem Zustande bildet es lange, schön rothe Nadeln. Schmelzpunkt 101—102°. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Charakteristisch ist das Verhalten seiner Lösungen gegen alkalisch reagirende Körper, womit sie sich tief violettroth färben. Die Farbe ist sehr beständig. Beim Ansäuern verschwindet sie und die ursprünglich gelbe Farbe kehrt wieder. Am schönsten tritt diese Reaction hervor, wenn man eine verdünnte ätherische Lösung des Chinons mit Wasser, dem man einen Tropfen irgend einer alkalischen Flüssigkeit zugesetzt hat, schüttelt. Der Aether wird dann entfärbt und die wässerige Flüssigkeit färbt sich tiefviolettroth. Beim nachherigen Ansäuern tritt die umgekehrte Reaction ein. Das Chinon wird regenerirt. Diese Reaction ist weit empfindlicher, als die mit Lackmus, Curcuma etc., denn selbst schon durch Schütteln mit Brunnenwasser wird durch den darin enthaltenen kohlensauren Kalk der ätherischen Lösung das Chinon entzogen und das Wasser nimmt die prachtvoll violette Farbe an. Beim Titriren wird man das Mesitylenchinon mit grossem Vortheile anstatt des Lackmus anwenden können. Die besprochene Reaction lässt sich nicht wohl anders erklären, als durch die Annahme, dass das Chinon die Fähigkeit besitzt, sich mit Basen zu vereinigen. Diese Eigenschaft besitzen übrigens auch andere Chinone. Das Toluchinon, welches der Vortragende in sehr kleiner Menge aus Diamidotoluol erhalten hat, verhält sich dem Mesitylenchinon sehr ähnlich, färbt sich indess mit basischen Körpern mehr roth. Das Benzochinon wird ebenfalls seiner ätherischen Lösung durch basische Körper entzogen und die wässerige Flüssigkeit färbt sich intensiv braungelb, jedoch ist die Reaction weniger empfindlich und sie lässt sich z. B. nicht mehr mit Brunnenwasser ausführen. Der Vortragende glaubt, dass diese Verbindungen mit Basen, mit deren Studium er beschäftigt ist, wichtige Aufschlüsse über die Natur der Chinone geben werden. Das Mesitylenchinon wird durch schweflige Säure nur schwierig vollständig reducirt. Es ist nocht nicht gelungen, das Hydrochinon in ganz reinem Zustande zu erhalten. Sehr leicht aber bildet sich das *Chinhydron*, welches in dunkelbraunen, langen, verästelten Nadeln mit prachtvollem Metallglanz krystallisirt. Schmelzpunkt 142—143°. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 107.)

5. Physiologische, pharmaceutische und medicinische Chemie.

E. v. Wolf, Fütterungsversuche mit *Hammeln* über die *Verdauungsdepression*, welche das Rauhfutter durch Beigabe von Rüben erleidet. Die Versuche wurden ausgeführt vom Berichterstatter, W. Funke und Kreuzhage. Es wurde eine grosse Anzahl von Einzelversuchen angestellt, jedoch konnte vorläufig und hauptsächlich nur über die Wirkung der *Zuckerrüben* auf die Verdauung des Rauhfutters berichtet werden. Als Rauhfutter diente theils ein sehr stickstoffreiches feines *Wickenheu* (mit 24% Rohprotein in der Trockensubstanz), theils gewöhnliches *Wiesengrummet* (mit 14,3% Rohprotein); in den verfütterten Zuckerrüben war das Nährstoffverhältniss = 1:11. Die beiden Rauhfutterarten zeigten sich bei ausschliesslicher Verabreichung als verhältnissmässig leicht verdaulich (z. B. das Rohprotein des Wickenheues zu 78, des Wiesengrummets zu 66%); durch Beifütterung von Zuckerrüben in steigenden Mengenverhältnissen, sodass die Trockensubstanz derselben beziehungsweise 15, 28 und 48% von dem Gewichte des wasserfreien Rauhfutters betrug, ergab sich eine Verdauungsdepression für das Rohprotein im sehr stickstoffreichen Wicken-

heu von nur 1,2—2,5 und 6,8%, im Wiesengrummet dagegen von 2,4—6,7 und 14,4%. Bei der Wiesenheufütterung war das Nährstoffverhältniss im Gesammtfutter (auf wirklich verdautes Eiweiss als Einheit bezogen) = 1 : 6, ferner = 1 : 7 und zuletzt = 1 : 8, bei der Wickenheufütterung dagegen ein weit engeres (1 : 2,8; 1 : 3,3 und 1 : 4). Aus dem Vergleiche mit den Resultaten von ähnlichen Versuchen, welche schon vor einigen Jahren in Hohenheim mit Beifütterung von Kartoffeln ausgeführt wurden, ergiebt sich, dass die Zuckerrüben, obgleich das Nährstoffverhältniss darin fast dasselbe war, wie in den Kartoffeln von mittlerer Beschaffenheit, dennoch eine verhältnissmässig weit geringere, nur etwa halb so grosse Verdauungsdepression, zunächst für die Proteinsubstanz des Rauhfutters bewirkten, — ebenso wie die Kartoffeln in dieser Hinsicht wiederum von dem reinen Stärkmehle, bei gleichen Gewichtsmengen des Beifutters, übertroffen werden. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesb. 1873. 111.)

E. v. Wolf, Fütterungsversuche über das *Verdauungsvermögen der Schweine*. Durch diese Versuche, welche der Vortragende gemeinschaftlich mit W. Funke und Dittmann ausgeführt hat, wurde zunächst das Verhalten der Maikäfer als Futtermittel und namentlich die Verdaulichkeit derselben festgestellt. Von den vorhandenen Stickstoffverbindungen waren 62%, von der Fettsubstanz 83% verdaulich, welche Mengen auf die wasserfreie Substanz der Maikäfer bezogen 43,7% an Eiweissstoffen und 10,5% an Fett entsprechen. Das Chitin der Maikäfer ergab sich als ganz unverdaulich. Ferner verhielten sich zwei Sorten von *Gersteschrot* unter sich fast ganz übereinstimmend, es wurden etwa 79% des Gesammteiweisses, 90% der Kohlehydrate und 68% der Fettsubstanz verdaut; das Nährstoffverhältniss war hierbei 1 : 6,5 und 1 : 7,6. Als letzteres durch Beigabe von reinem *Stärkemehl* auf 1 : 9 erweitert wurde, so hatte dies auf die Verdauung des Gersteschrots noch gar keinen deprimirenden Einfluss; erst bei einem Nährstoffverhältnisse von 1 : 12 zeigte sich eine Verdauungsdepression der Eiweissstoffe um 10% und der Fettsubstanz um 10%, während die Kohlehydrate selbst bei diesem sehr weiten Nährstoffverhältnisse noch vollständig zur Verdauung und Resorption gelangten. Das hohe Verdauungsvermögen der Schweine für Kohlehydrate wurde auch in Versuchen mit *Maisschrot*, bei ausschliesslicher Verabreichung desselben bestätigt gefunden, indem trotz des weiten Nährstoffverhältnisses (1 : 9,8) die Kohlehydrate zu 93%, die Eiweissstoffe zu 84%, die Fettsubtanz zu 76% als verdaulich sich erwiesen. Es scheint hiernach das Eiweiss des Körnerfutters durch Beigabe von Stärkmehl bei den Schweinen eine verhältnissmässig geringere Verdauungsdepression zu erleiden, als das Rohprotein im Rauhfutter bei den Wiederkäuern. In weiteren Versuchen mit denselben Thieren wurden noch Erbsen, Bohnen und Kokosnusskuchen auf ihre Verdaulichkeit geprüft; von den Kohlehydraten (resp. stickstofffreien) ergaben sich beziehungsweise 95, 91 und 88% als verdaut, von den Eiweissstoffen 85, 78 und 73%, von der Fettsubstanz 67, 63 und 83%. — Schliesslich erwähnt der Redner, dass 100 Pfd. Zunahme des Lebendgewichtes der Thiere bei Fütterung mit Gersteschrot und Maikäfern (mittleres Nährstoffverhältniss = 1 : 2,9) anscheinend mit 320, bei ausschliesslicher Fütterung von Gersteschrot (Nährstoffverhältniss = 1 : 7, 3) mit 384 und bei Verabreichung von Gersteschrot und Stärkmehl (Nährstoffverhältniss = 1 : 10,5) mit 348 Pfd. wirklich verdauter organischer Substanz bewirkt wurden. Hierin waren an Eiweissstoffen beziehungsweise 83, 47 und nur 31 Pfd. enthalten, also namentlich im letzteren Falle so wenig, dass dies unmöglich für sich allein als Material für die Fettbildung genügen konnte, sondern hierbei wohl gleichzeitig Kohlehydrate thätig gewesen sein mussten. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 111.)

Ueber einige theoretische Fragen in der gerichtlichen Chemie,

von

Verryken.

Vf. giebt in einer längeren Arbeit über verschiedene Verhältnisse der Metallvergiftungen ein neues Verfahren zur Zerstörung der organischen Stoffe, welches Beachtung zu verdienen scheint, da es Uebelständen abhilft, welche andere Verfahren, und namentlich die Zerstörungsmethode von Fresenius und Babo in sich schliessen. Verryken macht letzterer den wohl begründeten Vorwurf, dass sie keine farblosen Lösungen liefert, und wirklich enthalten die nach diesem Verfahren erhaltenen Flüssigkeiten, selbst wenn dieselben eine blassweingelbe Farbe haben, noch sehr beträchtliche Mengen organischer Materien und die dann durch Schwefel-

wasserstoff oder Schwefelammonium erzeugten Niederschläge sind niemals frei von schwefelhaltigen organischen Substanzen, deren vollständige schliessliche Beseitigung oft viel Mühe macht.

Bei VERRYKENS Verfahren dient als Zerstörungsmittel freier Sauerstoff, welcher durch Zersetzung von chlorsaurem Kali dargestellt wird. Man bringt von den auf Metallgifte zu prüfenden organischen Materien 5 oder 10 Grm. in eine Verbrennungsröhre von schwer schmelzbarem Glase, wie sie für die Elementaranalyse benutzt wird. Dieses Rohr schliesst drei andere gleichfalls schwer schmelzbare Glasröhren ein, welche die Zufuhr des Sauerstoffes bewirken sollen. Die erste derselben öffnet sich kurz vor der verdächtigen Materie, die zweite in der Mitte und die dritte gegen das Ende derselben. Statt drei Röhren kann man auch ein einziges, in passenden Entfernungen von einander mit kleinen Oeffnungen versehenes Rohr benutzen. Eine Einrichtung dieser Art ist nothwendig, um den Sauerstoff in der ganzen Ausdehnung des Rohres zu haben. Das Verbrennungsrohr wird mit Rauschgold umgeben, damit es sich nicht in der Hitze biegt, unbedeckt aber bleibt die Stelle, wo die organische Materie liegt. Das Gas leitet man, bevor es in das Verbrennungsrohr eintritt, durch eine Flasche, welche Schwefelsäure enthält, dann durch ein U-förmig gebogenes u. mit Bimssteinstücken, die zur Entfernung etwa darin vorhandener Chlorüre vorher ausgeglüht und dann mit Schwefelsäure getränkt wurden, angefülltes Rohr, schliesslich noch durch eine Röhre, die Asbest oder lose Baumwolle einschliesst. Am anderen Ende des Verbrennungsrohres endlich wird ein Kugelapparat angefügt. Nachdem man die nicht mit Rauschgold bedeckte und von der organischen Materie erfüllte Stelle des Verbrennungsrohres durch Schirme geschützt hat, erhitzt man die übrigen Theile desselben zum Rothglühen, entfernt nun die Schirme und lässt einen langsamen Strom Sauerstoff eintreten. Der Gasstrom muss ein sehr langsamer sein, da sonst die organische Materie sich entzünden und die Operation fehlschlagen kann. Ausserdem könnte ein zu rascher Strom Theile des Metallgiftes entführen. Sobald man die Zerstörung der organischen Materie für vollständig hält, lässt man den Apparat erkalten, ohne den Gasstrom zu unterbrechen. Dann nimmt man ihn auseinander und wäscht Verbrennungsrohr und Zuleitungsröhren zuerst mit concentrirter kochender Salpetersäure, dann mit dem gleichfalls zum Sieden erhitzten Wasser des vorgelegt gewesenen Kugelapparates. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos und für alle Reactionen geeignet. Sollten Spuren von Kohle in oder an der Röhre hängen geblieben sein, so stösst man sie vor dem Ausspülen los und unterwirft sie gleichfalls der Behandlung mit Salpetersäure u. Wasser. Derartige Kohle ist stets vollkommen zerreiblich und ertheilt der Flüssigkeit keine Färbung.

Nach VERRYKEN hat seine Methode verschiedene bedeutende Vorzüge vor den bisher gebräuchlichen. Sie gestattet die Möglichkeit, mit sehr kleinen Quantitäten zu arbeiten und genügt so einer der wichtigsten Forderungen bei toxikologischen Untersuchungen, nicht mehr von den verdächtigen Materien zu verwenden als durchaus nothwendig ist. Alle älteren Zerstörungsmethoden schreiben wenigstens 100 bis 200 Grm. des Untersuchungsobjectes vor, während der Vf. nach seiner Methode gute Resultate mit nur 2 oder 3 Grm. Substanz erhalten hat. Ferner muss der Verlust an Metallgift, wenn die Zerstörung richtig geleitet wurde, bei dieser Methode ganz ausserordentlich gering sein. Endlich besitzt sie den Vorzug grosser Einfachheit.

Ob diese Methode unter allen Verhältnissen anwendbar ist, muss freilich dahingestellt bleiben, doch hat VERRYKEN eine Anzahl Versuche angestellt, deren Ergebnisse sehr für die Brauchbarkeit seines Verfahrens sprechen. So gelang ihm der Nachweis von Kupfer in wenigen Grammen der Leber, sowie des Magens und des Darmes eines mit Kupfervitriol vergifteten Hundes, ausserdem in Gemengen verschiedener Nahrungsmittel, selbst wenn das Verhältniss der Kupferverbindung nur 1 : 40000 war. Blei wurde in 10 Grm. einer Mischung von 1 Mgrm. essigsauren

Blei und 50 Grm. Mehl nachgewiesen, nachdem daraus mit etwas Gummiwasser ein fester Teig bereitet worden war. Die Auffindung von etwas Quecksilber gelang in 8 bis 10 Grm. organischer Materien oder Eingeweiden vergifteter Thiere, auch wenn nur $^1/_{50000}$ Quecksilbersublimat darin vorhanden war. Arsen wurde in Gemengen gefunden, die $^1/_{20000}$ bis $^1/_{50000}$ arseniger Säure enthielten, wobei öfters bis 10 Grm. organischer Materie dem Versuche unterworfen wurden. Ebenso verhielt sich der Nachweis des Antimons.

Die Behandlung der durch Auswaschen der Verbrennungsröhre mit Salpeters. und Wasser erhaltenen Lösung war die gewöhnliche. Sie wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Niederschläge mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und dann in bekannter Weise weiter geprüft.

Bezüglich der Nachweisung des Arsens und Antimons im Marsh'schen Apparate schlägt Verryken eine Modification vor. Er benutzt als Entwickelungsgefäss eine dreifach tubulirte Flasche. Zwei Oeffnungen haben die gewöhnliche Bestimmung, durch die dritte wird aber eine Communication mit einem Gasometer hergestellt, der reines Wasserstoffgas enthält. Indem man nun in die Entwickelungsflasche etwas Zink und Säure bringt und das gebildete Gas in bekannter Weise auf seine Reinheit prüft, dann auch aus dem Gasometer Wasserstoff einströmen lässt, der natürlich vorher bereits geprüft sein muss, hat man den Vortheil, die Flamme stets in gleicher Stärke unterhalten zu können. Man kann den Gasstrom so reguliren, wie man es für zweckdienlich hält und wie es etwa erforderlich ist, um eine Flamme von 5—6 Mmtr. Länge zu erhalten.

Auch auf einige theoretische Fragen der gerichtlichen Chemie ist Verryken in seiner Arbeit näher eingegangen. So namentlich auf die viel ventilirte Frage, wie und in welchem Zustande das Gift in dieselben gelangt und welche chemische Wirkung es auf ihre Gewebe ausübt. Man nimmt gewöhnlich an, dass das Gift in gewissen Fällen absorbirt werde, ohne in seiner chemischen Zusammensetzung modificirt zu werden, so dass das Blut lediglich als einfaches Vehikel in Betracht kommt, während unter anderen Umständen das Blut, indem es sich das Gift assimilirt, gewissermaassen selbst Gift wird, was dann beschleunigtere Wirkung bedingt. Nach Claude Bernard sollen die Gifte in innige Verbindung mit pflanzlichen und thierischen Materien treten können und in diesem Zustande im Blute existiren, welches mithin blos Vehikel ist. Da die Metallgifte also nicht constituirende Theile des Blutes seien, so würden sie nach Cl. Bernard rasch wieder daraus entfernt und zwar theilweise durch temporäre Ablagerung in den Organen, womit dann ihre giftige Wirkung vorläufig aufhöre, da diese nur ausgeübt werde, so lange sie im Blute weilten. Dagegen ist Taylor der Meinung, dass die Gifte, wenn sie nicht augenblicklich ausgeschieden und in den Organen abgelagert werden, physikalische und chemische Veränderungen im Blute hervorrufen und dabei selbst in ihrer Zusammensetzung modificirt werden. Er glaubt, dass die Ausscheidung und Ablagerung der Gifte aus dem Blute mit dem Eintritte in dasselbe seinen Anfang nimmt und bis zum Tode, oder, wenn Genesung erfolgt, bis zur vollständigen Elimination fortdauert. Verryken glaubt nun seinerseits vom chemischen Standpunkte aus Folgendes als wahrscheinlich hinstellen zu können: 1. Die Metallgifte greifen die mit ihnen in Contact gelangenden organischen Gewebe an unter Bildung von Metalloxyd-Albuminaten. 2. Der Theil dieser Gifte, welcher unverändert ins Blut gelangt, übt die nämliche chemische Wirkung auf die eiweissartigen Bestandtheile des Blutes aus. 3. Die Metall-Albuminate werden durch Endosmose unter dem Einflusse der Elektricität ins Blut übergeführt und durch die nämlichen Vorgänge auch in den Organen abgelagert. In Bezug auf die beiden ersten Sätze hebt Verryken zunächst als keinem Zweifel unterworfen hervor, dass die unverändert ins Blut gelangten Metallsalze auf dieses in der gleichen Weise einwirken müssen wie auf die Gewebe, da sie in beiden Fällen eine grosse Menge von Albumin und albuminösen Materien vorfinden. Diese Wirkung kann aber von keiner anderen Art sein, wie beim Zusammentreffen von Metallsalzen mit Albuminlösungen, d. h. sie werden sich des Albumins bemächtigen, und indem sie damit das Blut und die Gewebe zersetzen, auch die physiologischen Eigenthümlichkeiten derselben wesentlich modificiren.

Ueber die chemische Natur des Niederschlages, welchen Metallsalze in Lösungen des Albumins hervorbringen, bestehen bekanntlich verschiedene Ansichten: Orfila hielt den Niederschlag, den Quecksilberchlorid mit Albumin erzeugt, für eine Verbindung von Albumin mit Quecksilberchlorür, während Lassaigne ihn als aus Quecksilberchlorid zusammengesetzt ansah und Dorvault darin ein Sesquichlorür des Quecksilbers annehmen zu müssen glaubte. Mulder endlich betrachtete den Niederschlag als ein Quecksilber-Albuminat. Die Ansicht Mulders bestätigen auch des Vfs. Analysen. Nach diesen ist der durch Quecksilbersalze in Albuminlösung erzeugte Niederschlag nach

der Formel $HgO,C_{48}H_{36}N_6O_{16}$ zusammengesetzt, der Bleiniederschlag entspricht der Formel $5PbO,C_{48}H_{36}N_6O_{16}$, der Kupferniederschlag ist $3CuO,C_{48}H_{36}N_6O_{16}$, der Silberniederschlag $2AgO,C_{48}H_{36}N_6O_{16}$ und der Platinniederschlag $5PtO,C_{48}H_{36}N_6O_{16}$. Alle diese Niederschläge wurden in der Weise dargestellt, dass der Vf. die Lösung des Metallsalzes tropfenweise zu der stets im Ueberflusse bleibenden Albuminlösung setzt. Diese Vorsicht ist nothwendig, damit sich dem entstehenden Metalloxyd-Albuminate nicht eine Verbindung des Albumins mit der Säure des betreffenden Salzes beimengt, was bei Ueberschuss an Albumin nicht geschieht, weil das Säure-Albuminat davon leicht gelöst wird und dann durch Auswaschen völlig entfernt werden kann. Der Umstand, dass bei Anwendung verschiedener Salze des gleichen Metalles die Niederschläge stets von gleicher Zusammensetzung erhalten wurden, spricht jedenfalls für die Richtigkeit der Mulder'schen Ansicht.

In Hinsicht auf den zuletzt von ihm aufgestellten Satz, dass bei Aufnahme der Metallgifte in das Blut und die Gewebe durch Endosmose die Elektricität eine Rolle spiele, fand der Vf., dass wenn Lösungen von Albumin oder Gummi in ein Endosmometer gebracht werden, durch welches gleichzeitig ein elektrischer Strom in der Weise geleitet wird, dass die Platinelektroden etwa 5 Mmtr. von der trennenden Membran abstehen und seine Richtung vom Wasser des äusseren Gefässes zu der im inneren Gefässe befindlichen Versuchsflüssigkeit geht, ohne Ausnahme eine viel beträchtlichere Menge der genannten Stoffe zum Wasser hinüber wandert, als wenn unter sonst gleichen Umständen der elektrische Strom fehlt. Selbst Oel, von dem, auch wenn es in Form einer Oelgummiemulsion zur Anwendung kommt, im einfachen Endosmometer keine Spur durch die Membran hindurchgeht, wandert unter dem Einflusse des elektrischen Stromes in erkennbarer Menge über, und zwar ganz besonders dann, wenn die Emulsion statt mit Wasser mit einer animalischen Flüssigkeit, z. B. mit Galle, bereitet und als trennende Membran die Gallenblase selbst benutzt wurde. Wenn es hiernach ausgemacht erscheint, dass unter dem Einflusse der Elektricität auch die nicht endosmotischen Substanzen der Endosmose fähig sind und ihr Transport am leichtesten in der Richtung gegen den Strom stattfindet, so hält der Vf. die Annahme für zulässig, dass auch die Metalloxyd-Albuminate, welche sämmtlich in einem Ueberschusse des Albumins in grösserem oder geringerem Grade löslich sind, ihren Uebergang in das Blut und in die entfernteren Organe durch elektrische Endosmose bewerkstelligen. (Journ. Pharm. d'Anvers.; N. Jahrb. Pharm. **40.** 114.)

Beiträge zur Ermittelung fremder Bitterstoffe im Biere,

von

Wladislaw Kubicki.

Vor verschiedenen anderen Methoden zur Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere schien dem Vf. ihrer Einfachheit und der geringeren Kosten wegen diejenige, welche von Dragendorff (Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte, St.-Petersburg, 1872) zur Nachweisung der Alkaloide sowie anderer giftiger Substanzen und Bitterstoffe in Anwendung gebracht war, für seinen Zweck den meisten Erfolg zu versprechen. Der Grundsatz derselben liegt darin, dass durch Schütteln der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Petroleumäther, Benzin und Chloroform, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung, die in Frage stehenden Substanzen in jene aufgenommen werden und durch Abdampfung als Rückstand auf dem Uhrgläschen bleiben. Eine genauere Beschreibung der Methode findet sich in der oben citirten Arbeit. Die Grundzüge derselben sind folgende: die zu untersuchende Flüssigkeit dampft man im Wasserbade zur Syrupconsistenz ein, versetzt sie mit einer 3—4fachen Portion 85proc. Weingeist und lässt sie 20—24 Stunden hindurch kalt stehen, um Gummi, Dextrin, Eiweissstoffe etc. abzuscheiden. Dann filtrirt man die Flüssigkeit und destillirt den Weingeist vollständig ab. Den Rückstand lässt man 10—20 Stunden kalt stehen, um den Rest von obengenannten Substanzen abzuscheiden und filtrirt nach Verlauf dieser Zeit nochmals. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann mit Petroleumäther (etwa mit $^1/_4$—$^1/_2$ seines Volumen) versetzt, eine halbe Stunde lang mit demselben geschüttelt, nach dem Schütteln in eine Glashahnburette gegossen und so lange der Ruhe überlassen,

bis sich die beiden Flüssigkeiten vollständig trennen. Nach geschehener Trennung wird die Flüssigkeit abgelassen und zu weiteren Untersuchungen aufbewahrt. Das Petroleum wird sorgfältig mit destillirtem Wasser gewaschen, um die etwa noch anhängenden Theile der ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeit fortzuschaffen, filtrirt und das Filtrat abgedunstet. Das Abdunsten wird in der Kälte vorgenommen, um etwa vorhandene flüchtige Substanzen nicht zu verlieren und womöglich den manchen Substanzen eigenthümlichen Geruch zu erhalten. Dieser Zweck kann jedoch nicht vollständig erreicht werden, weil die geringen Fuselmengen des gewöhnlichen Alkohols, den Geruch maskiren. Der Gebrauch vollständig reinen Alkohols würde auch nicht zum Ziele führen, weil sich im Biere selbst immer Fuselbestandtheile finden. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wird jetzt weiterem Schütteln mit Benzin und Chloroform unterworfen, wobei das ganze Verfahren dasselbe ist, wie beim Petroleum. Hierauf wird sie Ammoniak so lange versetzt, bis sich alkalische Reaction zeigt, und dann wiederholt mit Petroleum, Benzin und Chloroform extrahirt.

Vf. hat sich nun zum Theil an die Resultate Dragendorff's gehalten, ausserdem aber noch eine Reihe anderer Prüfungen vorgenommen und gelangt schliesslich zur Aufstellung folgenden Schemas:

A. Ausschütteln in saurer Lösung.

I. Verdunstungsrückstand der Petroleumätherausschüttelung.

1. Er ist krystallinisch, gelblich und schwerflüchtig. Die Lösung in Schwefelsäure bleibt gelb, Cyankalium und Kalilauge färben beim Erwärmen blutroth. Er färbt die Baumwolle gelb. Pikrinsäure.
2. Er ist amorph, weiss, scharfschmeckend und hautröthend. Capsicin.*

II. Verdunstungsrückstand der Benzinausschüttelung.

1. Er ist krystallinisch.
   a. Er ist nicht bitter, Kalilauge färbt ihn purpurroth. Aloëtin.
   b. Er ist bitter, Kalilauge färbt ihn gelb, nach Erwärmung braun. Daphnin.
2. Er ist amorph.
   a. Schwefelsäure färbt rothbraun, Tannin fällt. Quassin.
   b. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, Geruch des Menyantholes mit Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung öliger Tropfen. Menyanthin.
   c. Schwefelsäure färbt blutroth, später braunroth, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung braun, trübe und scheidet ölige Tropfen aus. Cnicin.
   d. Schwefelsäure löst braun, später violetblau, ebenso Fröhde's Reagens. Absynthiin.
   e. Schwefelsäure löst hochroth, Fröhde's Reagens schön kirschroth, Gerbsäure fällt gelbweiss. Colocynthin.
   f. Schwefelsäure färbt braun, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung wird die Flüssigkeit braun, trübe. Erythrocentaurin?
   g. Schwefelsäure färbt rein braun. Kalilauge gelb, nach Erwärmung braun. Tannin fällt nicht. Salpetersäure von 1,42 färbt roth. Gentianbitter?

(Ausserdem event. ein Rest des Capsicins.)

III. Verdunstungsrückstand der Chloroformausschüttelung.

1. Er hinterbleibt nach Verdunsten der Lösung krystallinisch.
   a. Er reagirt nicht alkaloidisch. Schwefelsäure löst schön gelb; mit Salpeter gemengt, dann durchfeuchtet mit Schwefelsäure und endlich mit conc. Natronlauge versetzt, färbt sich ziegelroth. Pikrotoxin.
   b. Er reagirt alkaloidisch. Opiumalkaloide.
2. Er ist amorph.
   a. Er ist nicht bitter, Kalilauge färbt ihn purpurroth. Rest des Aloëtins.
   b. Er ist bitter, Kalilauge färbt gelb, durch Auflösung in Benzin lässt er sich umkrystallisiren. Rest des Daphnins.
   c. Er ist in Aether unlöslich.

---

* Fordert auf die Petroleumausschüttelung aus alkalischer Lösung auf Alkaloide zu untersuchen. Vergl. Beitr. z. Gerichtl. Chemie S. 22 und 289.

α. Schwefelsäure färbt rothbraun, Tannin fällt. Rest des Quassins.
β. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt Geruch des Menyantholes mit Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung der öligen Tropfen. Grösserer Theil des Menyanthins.
γ. Schwefelsäure färbt blutroth, dann braunroth, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung wird die Flüssigkeit braun, trübe und scheidet ölige Tröpfchen aus.
Rest des Cnicins.

d. Er ist in Aether löslich.
α. Schwefelsäure löst braun, später violetblau, ebenso Fröhde's Reagens.
Rest des Absynthiins.
β. Schwefelsäure löst hochroth, Fröhde's Reagens schön kirschroth, Gerbsäure fällt gelb. weiss. Rest des Colocynthins.
γ. Schwefelsäure färbt braun, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung wird die Flüssigkeit braun, trübe und scheidet ölige Tropfen aus.
Grösserer Theil des Erythrocentaurins?

B. Ausschütteln aus ammoniakalischer Lösung.

I. Verdunstungsrückstand der Benzinausschüttelung.

Er ist krystallinisch.
1. Er wirkt pupillenerweiternd.
a. Platinchlorid fällt die wässerige Lösung nicht. Schwefelsäurelösung zeigt beim Erwärmen eigenthümlichen Geruch. Atropin.
b. Platinchlorid, in der gerade nöthigen Menge angewendet, fällt. Hyoscyamin.
2. Er wirkt nicht pupillenerweiternd.
Die Schwefelsäurelösung wird mit Ceroxyd blau. Strychnin.

II. Verdunstungsrückstand der Chloroformausschüttelung.

1. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos.
a. Die Lösung färbt sich auch beim Erwärmen wenig. Sie wird, nachdem sie wieder erkaltet, mit Salpetersäure blauviolett.
Eisenchlorid bläuet den Stoff, Fröhde's Reagens löst ihn sogleich violet. Morphin.
b. Die Lösung wird in der Wärme blauviolet. Papaverin.
2. Schwefelsäure löst graubraun und die Lösung wird beim Kochen blutroth. Narceïn.

III. Verdunstungsrückstand der Amylalkoholausschüttelung.

(Diese Ausschüttelung muss nur dann vorgenommen werden, wenn die Anwesenheit des Salicins vermuthet wird.)
Schwefelsäure löst sogleich rein roth. Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entwickelt Geruch nach salicyliger Säure. Salicin.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass viele von den untersuchten Stoffen durch verschiedene Extractionsmittel gewonnen werden können, da ihre Reaction ebenso im Verdunstungsrückstande der einen wie in der anderen Ausschüttelung eintritt. Es ist möglich, dass nach wiederholten Benzinausschüttelungen die ganze Menge des zu untersuchenden Bitterstoffes in Benzin übergeht und in Chloroform keine Reaction giebt, was für sehr kleine Mengen von Wichtigkeit wäre. Da jedoch die von dem Vf. geprüften Quantitäten bei ihrer gewöhnlichen Anwendung nicht so gering zu sein brauchen und ausserdem wegen der Löslichkeit in Aether, die bei Benzinausschüttelungen nicht verwerthet werden kann, die Unterscheidung mancher von ihnen, besonders des Cnicins und Erythrocentaurins, im Chloroformrückstande viel leichter geschieht, so möge diese wiederholte Ausschüttelung nur in solchen Fällen gebraucht werden, in welchen aus der ersten Untersuchung sich schon eine Andeutung von Anwesenheit einer gewissen Verfälschung zeigt, die Menge aber des zur Verfälschung benutzten Stoffes zu gering ist, um deutliche Reactionen zu geben. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 12. 449.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Fabrication von Gussstahl nach dem Bessemer'schen und dem Martin-Siemen'schen Verfahren, von Noblet. Unter den verschiedenen seit 15 Jahren entstandenen Processen der Fabrication von Gussstahl giebt es zwei charakteristische, in erster Reihe den Bessemer-Process, dann den viel neueren Process von Martin-Siemens.

1. Der Bessemer-Process erzeugt Gussstahl, indem er das Roheisen durch Einblasen von Luft affinirt. Bekanntlich erfolgt die Umgestaltung in oscillirenden oder festen Convertern, in welche das Roheisen, entweder vorher im Cupol- oder Flammofen geschmolzen, oder direct vom Hohofen aus gebracht, und in welchen es der Einwirkung eines starken Luftstromes unterworfen wird. Die zum Stahlschmelzen nöthige Temperatur wird in der Masse durch die intermoleculare Verbrennung der Elemente, welche das Roheisen begleiten, namentlich des Siliciums und Mangans, erreicht. Der Kohlenstoff spielt eine geringere wärmeerzeugende Rolle. Das Bessemer-Roheisen muss zwei besondere Eigenschaften in sich vereinigen: es muss genügend rein sein, um Stahlsorten von befriedigender Qualität zu liefern, und es muss genügend heiss sein, d. h. es muss hinreichend brennbare Stoffe enthalten, besonders Silicium und Mangan, damit die Temperatur diejenige des Stahlschmelzens erreiche und übertreffe. Es muss um so heisser sein, je weicheren Stahl man erzeugen will, und um so reiner, je besser die Qualität sein soll. Die schädlichen Bestandtheile im Stahlroheisen sind Schwefel und Phosphor; dennoch ist die Verwendung von Erzen, welche geringe Gehalte an diesen Stoffen besitzen, für die Erzeugung von Bessemer-Roheisen unvermeidlich. Seit der bedeutenden Entwickelung der Stahlindustrie bilden die Hämatite von Cumberland und Lancashire, die vortrefflichen Magneterze Algiers, die reichen Lager der spanischen Küsten, die Eisenglanze Sardiniens und die schwedischen Erze, allein oder in Mischung mit minder guten Qualitäten, das Material für die Erzeugung dieses speciellen Roheisens. Vor Allem scheint Bilbao ein grosser Mittelpunkt für die Gewinnung und den Export solcher Erze zu werden. Man behandelt die Schmelzmasse, um den Schwefel vollkommen auszutreiben, mit sehr basischen oder manganreichen Schlacken, damit man graues, kieselreiches Eisen erlange. Bei der raschen Affinirung kann der Phosphor nicht entfernt werden; er concentrirt sich im Gegentheile und der Gehalt daran nimmt zu nur der Schwefel dringt in geringer Proportion in die sich bildende manganreiche Schlacke. Ueberschuss an Kieselsäure liefert kieselreiche Stahlsorten von geringerer Qualität; Ueberschuss an Mangan giebt bei pneumatischer Behandlung lebhafte Schmelzungen mit teigiger Schlacke, die sich schwierig beim Affiniren zeigt und die feuerfeste Auskleidung der Retorte heftig angreift. Dr. Kessler hat eine Reihe von Analysen über die Zusammensetzung des Bessemer-Metalls während verschiedener Perioden der Operation geliefert. Hinsichtlich dieser Analysen und der daraus zu ziehenden Schlüsse, welche Noblet in seinem Aufsatze mittheilt, verweisen wir auf den im C.-Bl. 1872 S. 693 mitgetheilten Aufsatz von Kessler. Die Affinirung des Roheisens dauert 15 bis 20 Minuten und verwandelt die Masse in ein Gusseisenbad (?), mit einer grossen Proportion von suspendirtem Eisenoxyd vermischt. Das Oxyd ist zu entfernen und die Masse mehr oder weniger wieder zu kohlen, je nachdem man harte oder weiche Stahlsorten zu gewinnen sucht. Hierzu setzt man eine gewogene Menge stark mangan- und kohlenstoffreichen Roheisens, Spiegeleisen, das vorher im Flammofen geschmolzen worden. Dieses Eisen enthält gewöhnlich 7 bis 10 p. c. Mangan und 4 bis 5 p. c. Kohlenstoff. Das zugesetzte Mangan zerlegt das in Suspension befindliche Eisenoxyd in Eisen und Manganoxydul, welches, sich mit der Kieselsäure vereinigend, eine flüssige Schlacke bildet, die oben schwimmt. Die Kieselsäure allein zerlegt einen Theil des Eisenoxyds in metallisches Eisen und schmelzbares Silicat (?). Der Kohlenstoff erzeugt exact den gewünschten Härtegrad; er muss deshalb genau berechnet werden, während ein Manganüberschuss keinesfalls schaden kann. In 12 Stunden kann man vier bis fünf Operationen machen. Der Abbrand beträgt ca. 15 bis 18 p. c. Jeder Guss beträgt gewöhnlich 5000 Kilogrm. Die Umwandlung des Roheisens in Stahlblöcke kostet je nach den Localitäten und den verschiedenen Betriebsverhältnissen 3,50 bis 4,50 Francs auf 100 Kilogrm. erzeugten Stahl. In Europa befinden sich gegenwärtig 165 Bessemer-Converter, die jährlich annähernd 700000 Tonnen Gussstahl produciren.

2. Der Process Martin-Siemens besteht in der Ausführung einer schon alten Idee, die aber oft vergeblich versucht wurde. Ihr Princip ist folgendes: ein Metallbad, dem allmälig Eisen oder Abfälle von Eisen und Stahl zugesetzt werden und welches stets flüssig erhalten wird, muss durch Vertheilung des Kohlenstoffes des Roheisens in der Masse sich in Gussstahl verwandeln. 1865 gelang es dem französischen Hüttentechniker Martin, diese Idee industriell zu verwirklichen und auf sie einen praktischen Process zu gründen. Er bedient sich eines Flammofens mit mehr oder weniger tiefer Sohle, wo die zum Stahlschmelzen erforderliche Temperatur durch Anwendung des Siemen'schen Processes erhalten wird. Der Ofen ist demnach mit Wärmeregeneratoren und mit Apparaten zur Umstellung des Gasstromes versehen. Die Verbrennungsgase werden durch Gasgeneratoren mit Rosten gewonnen. Durch Handhabung der Ventile, welche den Zutritt der Luft und der Gase in den Ofen mit Hülfe der Esse regeln, kann die Flamme oxydirend, reducirend oder neutral gemacht werden. Zur Conservirung des Ofens ist es durchaus nöthig, stets Gasüberschuss im Gemenge zu haben, d. h. einen reducirenden oder neutralen Strom. In diesen Ofen setzt

man 600 bis 800 Kilogrm. reines Roheisen. Ist es flüssig geworden, so setzt man 200 bis 250 Kilogrm Puddeleisen in Luppen, altes Eisen besserer Qualität oder Stahlabfälle hinzu. Dieser Zusatz erfolgt nach und nach, etwa alle halbe Stunden. Gegen Ende der Operation und nach dem letzten Zusatz nimmt man mittels einer Kelle eine Probe und untersucht deren Härte und Dehnbarkeit mit dem Hammer. Wie beim Bessemern, entkohlt man durch überschüssigen Eisenzusatz mehr als nothwendig und ersetzt dann die in der Masse fehlende Kohlenstoffmenge durch Zusatz von Spiegeleisen. Diese Art des Processes besitzt, ausser dass sie der Fabrication eine sehr grosse Regelmässigkeit verleiht und den bestimmten Härtegrad leichter erreichen lässt, noch den schätzbaren Vortheil, dass sie Stahlsorten von jeder Härte liefert, die sich leicht hämmern und walzen lassen. Eine Operation dauert 10 bis 12 Stunden und kann je nach den Ofendimensionen bis 5000 Kilogr. Stahl in Blöcken liefern. Auf einigen französischen Werken giesst man selbst noch mehr. Man erzeugt durch diesen Process jede Sorte harten und weichen Stahles; die Qualitäten wechseln natürlich mit den angewendeten Materialien; je nach deren Menge und Güte kann man willkürlich Stahlsorten erzeugen, welche dem Tiegelstahle zu vergleichen sind, und Sorten, die sich zur Schienenfabrication eignen. Diesen Process kennzeichnet die Regelmässigkeit der Fabrication, die Verwendbarkeit der Materialien, besonders aber, dass er das Verschmelzen alter Bessemer-Stahle gestattet. Der Flammofen ist ausserdem ein bequemer und leicht zugänglicher Apparat, welcher die Operation schrittweise verfolgen lässt. Das zu verwendende Roheisen muss rein sein; die besonderen Eigenschaften des Bessemer-Roheisens sind nicht gerade nothwendig. Die Productionskosten sind fast dieselben wie beim Bessemern, ebenfalls abhängig von localen und anderen Verhältnissen. Gegenwärtig dürften in Europa 55 bis 60 Oefen nach Martin-Siemens in Anwendung sein, die jährlich 55 bis 60000 Tonnen Gussstahl liefern. Auf der Hütte zu Sclessin wird Gussstahl zu Schienen und harter und weicher Handelsschmelzstahl gefertigt; ebenso Gussstahlsorten für Getriebe, Wellen, Mäntel der Walzencylinder, Räder, im Allgemeinen alle Stücke, welche dem Stosse und der Abnutzung widerstehen sollen. Die erzielten Resultate sind schon bedeutend. Die Stahlproduction bedarf reiner und specieller Roheisensorten, die im Verhältniss zur Seltenheit der betreffenden Erzlager immer höher im Preise sind. Heute schon hat die Stahlindustrie die Hohofenanlagen gezwungen, ihren Erzbedarf aus überseeischen Ländern zu decken. Die Anwendung gewöhnlicher Roheisenmarken zur Stahlerzeugung bleibt noch zu verwirklichen. (Revue universelle; Pol. C.-Bl. **27**, 1096.)

Technische Notizen.

Ueber schwedische Streichzündhölzchen: von J. G. Gentele. Als Masse für die Zündhölzchen wird in Schweden ausschliesslich das Stammholz der Silberpappel verwendet, welches verhältnissmässig billig zu beschaffen ist, da diese Holzart gerade zu anderen Zwecken, z. B. als Brennmaterial, nicht sehr geschätzt wird, weil das Austrocknen derselben in grösseren Stücken an der Luft nur höchst schwierig erfolgt. Durch eigene Maschinen werden die runden, nicht gespaltenen Holzblöcke in Fourniere von der Breite geschnitten, welche die Länge der Hölzchen ist und dann weiter in die kleinen Stäbe zertheilt, welche die Hölzchen darstellen und welche nun durch Erhitzung vollkommen ausgetrocknet werden. Die erste Behandlung, welche die Hölzchen erfahren, ist die Paraffinirung. Ihre Enden, worauf die Zündmasse angebracht werden soll, werden in eine Auflösung von Paraffin in flüchtigem Photogenöle getaucht, oder in solches Photogen, welches an und für sich genügend paraffinhaltig ist, worauf sie wieder getrocknet werden. Es erfolgt dann das Eintauchen in die Zündmasse, welche eine solche Consistenz besitzen muss, dass an dem Hölzchen nur kleine dünne Tröpfchen, keine dicken Kugeln oder überflüssige Massen hängen bleiben, welche bei der Anwendung in brennendem Zustande abfallen würden, ohne das Hölzchen zu entzünden. Gentele hat die von den Hölzchen abgelöste Zündmasse einer Analyse unterworfen und einige Versuche über Zündmassen angestellt, die sich auf einem Streichplane von amorphem Phosphor entzünden. Die Analyse der Masse ergab 32 p. c. chlors. Kali, 12 saures chroms. Kali, 32 Oxyde des Bleies und 24 Schwefelantimon. Von den zahlreichen Mischungen, die er behufs Nachbildung der Hölzer probirte, erwies sich folgende als die günstigste: 400 chlors. Kali, 400 Mennige, 300 Schwefelantimon, 150 saures chroms. Kali und 67 Gummi arabicum. Das Schwefelantimon, welches der sich in der sauerstoffreichen Masse entzündende, brennende und das Feuer an die Holzstäbchen übertragende Körper ist, muss in sehr vertheiltem Zustande angewandt werden, weil es sonst ungleich brennt und das Feuer nicht überträgt. Chlors. Kali allein bewirkt ein zu rasches und unruhiges explosionsartiges Abbrennen, mit Herumschleudern der brennenden Masse, ohne doch sicher jedesmal zu zünden. Chroms. Kali und Mennige vermindern die Heftigkeit beim Abbrennen, welche eine Mischung von chlors. Kali und Schwefelantimon allein haben würde. Wollte man die Heftigkeit des Abbrennens einer Zündmasse durch Zusatz von indifferenten Körpern, wie Smalte, Glas etc. vermindern, so würde man finden, dass dadurch zwar dieser Zweck erreicht wird, dass aber die indifferenten Körper durch Temperaturerniedrigung die Uebertragung des Feuers an das Holz verhindern. (Pol. C.-Bl. **27**, 1082.)

Anwendung des schwefligs. Natrons zum Einquellen des Mais- und Getreidemehles in der Brennerei. Die Erfahrung hat zur Genüge erwiesen, dass die Branntweinmaischen, wenn man sie mit wässeriger schwefliger Säure behandelt, bedeutend höhere Spirituserträge geben. Man glaubte damit einen grossen Fortschritt in der Spiritusfabrication gemacht zu haben; leider zeigte es sich aber, dass dieses Verfahren auch seine Schattenseiten hat. Der dabei erzeugte Spiritus nimmt nämlich einen fremdartigen widerlichen Geschmack an, so dass er nur zu technischen Zwecken verwendbar ist, also viel unter dem Preise abgegeben werden muss, und deshalb die höheren Spirituserträge die gedrückten Spirituspreise nicht mehr ausgleichen. Nach vielem Suchen hat man nun in dem schwefligsauren Natron einen anderen und in dem zweifach schwefligsauren Natron noch einen besseren Stoff gefunden, welcher in noch höherem Maasse die Auflösung der Cellulose bewirkt (?), dabei aber einen rein schmeckenden Spiritus giebt. (Pol. J. **209**. 399.)

Milchtafeln. In New-York hat Blachtfort eine Fabrik zur Verdichtung von Milch angelegt, in welcher folgendes Verfahren befolgt wird: 112 Pfunden Milch werden 28 Pfd. weisser Zucker und etwa 1 Theelöffel voll doppelt-kohlens. Natron beigemischt. Man giesst die gesüsste Milch in emaillirte Pfannen und dampft im Wasserbade ein. In ungefähr 3 Stunden geht die Milch in einen breiartigen Zustand über, und durch beständiges Rühren und Wärmen wird sie darauf in ein Pulver von Rahmfarbe verwandelt. Dann setzt man sie zur Abkühlung der Luft aus, wiegt sie in Pfunde ab und bringt sie mittels einer Presse in die Form von Tafeln, die so gross wie kleine Ziegel sind. Diese Tafeln werden, mit Stanniol überzogen, in den Handel gebracht. (Pol. Journ. **209**. 400.)

Verbesserung des Appert'schen Conservationsverfahrens, von Jones. Das von Appert herrührende Verfahren, Fleisch, Fische etc. zu conserviren, ist vom Vf. wesentlich verbessert worden. Die Verbesserung besteht darin, dass man auf den Büchsen, welche die zu conservirenden Speisen aufzunehmen bestimmt sind, eine kleine Röhre anbringt, und dass man, während die gefüllte Büchse in dem kochenden Wasser steht, diese Röhre mit einem Raume in Verbindung setzt, aus welchem die Luft ausgetrieben worden ist. Man braucht die Speisen dann nicht einer so hohen Temperatur auszusetzen, u. das Fleisch behält unter diesen Umständen besser den Geschmack des frischen Fleisches. (Pol. C.-Bl. **27**. 1118.)

Der rotirende Puddelofen ist jetzt in verschiedenen Eisenwerken im Cleveland-Districte in grösserer Anzahl im Gange und soll sehr gute Resultate geben. 12 solcher Oefen geben ungefähr ebenso viel gepuddeltes Eisen wie 50 gewöhnliche Puddelöfen, deren Anlagekosten etwa gleich hoch sind. Die Qualität des Eisens soll viel besser sein als beim Handprocesse, und man hört die Angabe, dass die Ersparniss pro Ctr. 1 bis $1^1/_2$ Thlr. betrage. Auch in Staffordshire errichtet eine Firma jetzt 10 solcher Oefen auf einmal. Für je 2 rotirende Puddelöfen sind 3 Mann nöthig. Gewöhnliche Arbeiter lernen die Bedienung schnell. (D. Ind.-Ztg. 1873. 426.)

Japanesischer Lack. Bekanntlich werden in Japan Lackarbeiten von grosser Schönheit hergestellt, welche auch einen nicht unbedeutenden Handelsartikel, namentlich für England und Schottland, bilden. Der kaiserl. deutsche Consul für Japan, v. Brandt, hatte während seines Aufenthaltes in Holland Gelegenheit, dort nachgemachte japanesische Lackarbeiten (lackirte Kasten aus Holz und Papiermaché mit Einlagen von gemalter Perlmutter) zu sehen, welche einen hohen Grad von Vollendung zeigten. Auf Veranlassung des deutschen Reichskanzleramtes hat sich der deutsche Consul in Rotterdam Mühe gegeben, Näheres über die Fabrication dieser Lackarbeiten zu erfahren. Im Nachstehenden bringen wir den Bericht, den der deutsche Consul darüber erstattete.

Der Lack, der in Holland zu den Lackarbeiten benutzt wird, ist nicht aus Japan eingeführt, da derselbe dort sehr theuer und seine Bereitung auch bisher ganz unbekannt ist; es wird vielmehr in Holland sogenannter deutscher prima japanesischer Lack verarbeitet, der namentlich in vorzüglicher Güte von einem Lackirer in Rotterdam C. J. Novyen verfertigt wird; die Bereitung desselben ist aber ein Geheimniss, doch ist es wahrscheinlich, dass sogenannte ostindische Tinte (Tusche) verwendet wird um die Schwärze zu erlangen, und dass zum Firniss Zanzibar-Copal, bekanntlich die härteste Copalsorte, gebraucht wird. Die Verarbeitung des japanesischen Lackes geschieht wie folgt: Nachdem die Gegenstände ein paar Mal mit Lack überzogen sind und einige Glätte erlangt haben, werden sie nochmals lackirt und in diesen klebrigen Lack wird die dünngeschliffene Perlmutter gelegt. Zur Darstellung der verschiedenen Formen der Perlmutter, als Vögel, Blumen, Figuren u. s. w. benutzt man kleine Sägen.

Sobald die Perlmutter in diesen klebrigen Lack gelegt ist, wird der Gegenstand in einen heissen Ofen gebracht, worin der Lack trocknet und wodurch die eingelegte Perlmutter fest eingetrocknet sitzt; dann wird der Gegenstand ganz (auch über die Perlmutter hin) lackirt und wieder in dem Ofen getrocknet, worauf mit Bimsstein der Lack von der Perlmutter abgeschliffen wird: darauf nochmals lackirt und wie beschrieben abgeschliffen, bis der Lack so sehr in Höhe zugenommen hat, dass diese mit der Dicke der Perlmutter gleich geworden ist, worauf erst mit Bimsstein u. dann mit Rottenstone (englische Erde, eine sehr feine und leichte Art des Tripels von dunkel aschgrauer oder bräunlichgrauer Farbe) Lack und Perlmutter gleich polirt ist.

Wenn der Gegenstand noch einige Malerei erhalten soll, sei es in Farben oder in Gold, so hängt die Ausführung ganz von dem Geschmacke und der Geschicklichkeit des Arbeiters ab. Die Manier der Malerei ist nichts Besonderes. Wenn Gold aufgelegt werden soll, so geschieht dieses durch eine klebrige Farbe, worin sich das Gold (entweder in Blättchen geschnitten oder in Pulver) festsetzt und für den Fall, dass man die Figuren in Relief zu haben wünscht, werden sie erst mit einer dicken Lackfarbe darauf gelegt, dann in dem Ofen hart getrocknet, ferner glatt geschliffen und endlich mit der klebrigen Farbe überzogen und goldig gemacht.

Die Wochenschrift des niederösterreichischen Gewerbe-Vereines Nr. 26 berichtet, dass die Japanesen auf der Wiener Weltausstellung neben den berühmten lackirten Waaren, deren Erzeugung lange Zeit Geheimniss war, auch die Rohmaterialien, also Lacke, Farben etc. ausgestellt haben. Dieselben bestehen aus verschiedenen Sorten Lack, in der Darstellung der Gewinnung desselben, einigen Farben, wie chinesischen Zinnober, Grünspan, Gelb, Braun, einer gelblichen Erde als Grundton, dann Gold-, Silber- und Kupfer-Broncen in verschiedenen Feinheiten, endlich in den Utensilien für die Verwendung des Lackes.

Der japanesische Lack ist ein reines Naturproduct, welches keiner weiteren Bearbeitung bedarf, sondern wie es vom Baume kommt, verarbeitet wird. Der Firnissbaum wird am Hauptstamme und an den stärkeren Zweigen mittels eines eigenen Instrumentes angeschnitten und zwar in der Weise, dass eine grössere oder kleinere Anzahl horizontaler, 2 bis 3 Zoll langer und $^1/_4$ Zoll tiefer Einschnitte mit einem hakenähnlichen kleinen krummen Instrumente gemacht werden, die, mit einem eisernen Stachel etwas tiefer gerissen, im Verlaufe von 3 bis 4 Tagen einen klaren, dicken, harzigen Saft ausfliessen lassen, der mit etwas milchiger Materie gemengt ist. Dieser Saft wird mittels einer Lanzette von Zeit zu Zeit abgenommen, in kleine Büchschen oder Fässchen gefüllt u. gelangt so zur Verwendung. Derselbe ist im frischen Zustande gelblichweiss, dick, wird an der Luft sehr bald braun, dann schwarz und sehr hart. Der aus den Zweigen gewonnene Lack ist weit mehr geschätzt, als der aus dem Stamme, da er bedeutend härter wird als der letztere.

Durch längeres Aufbewahren und nachherige Abnahme der oberen, inzwischen besser gewordenen Schichte werden mehrere Sorten unterschieden. Zu dick gewordener Lack wird mit etwa $^1/_3$ seines Gewichtes Sesamöl verdünnt und der ganz schwarze Lack durch 2- bis 3tägiges Umrühren des frischen Saftes an der Luft dargestellt.

Die einzige Bearbeitung, die dieses unschätzbare Naturproduct, das die Japanesen sich so vortrefflich dienstbar zu machen verstanden, erfährt, ist die des Durchpressens durch ein eigenthümliches, äusserst starkes, aber sehr dünnes Papier, um es von den kleinen Unreinigkeiten zu befreien. Die Anwendung des Lackes ist eine äusserst mühsame und besteht im Auftragen desselben mittels Holzspachteln und steifer kurzhaariger Pinsel und Abschleifen mit Holzkohle, welche Manipulation oft bis zu 50 bis 60 Mal wiederholt wird. (Pol. Notizbl. **28**. 307.)

Wasserdichtes Seidenpapier, von Richard Jacobsen. Ein wasserdichtes, dem Pergamentpapiere äusserst ähnliches Papier, welches angefeuchtet werden kann, ohne dass der Ueberzug leidet, und welches sich auch als Pauspapier eignet, erhält man durch Schwimmenlassen von Seidenpapier auf einer wässerigen Lösung von Schellack in Borax. Das Papier wird durch diese Behandlung durchsichtig u. für Wasser sowohl wie für Fette undurchlässig. Nach dem Trocknen des Papieres, durch Aufhängen in freier Luft, kann man es mittels eines warmen Plätteisens glätten. Wird braunes Seidenpapier in dieser Weise getränkt und daraus Wursthüllen geklebt, so machen solche gefüllten Hüllen den täuschenden Eindruck geräucherter, in Därme gefüllter Würste. Die mit Anilinfarben gefärbte Borax-Schellacklösung giebt, zur Tränkung von Seidenpapieren etc. verwendet, schönfarbige wasserdichte Papiere, die vielleicht in der Fabrication künstlicher Blumen u. dergl. passende Verwendung finden können. (Pol. Notizbl. **22**. 362.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Zur Nachricht.

Durch die wiederholt eingetretene Erhöhung der Papier- und namentlich Druckpreise, deren letzte Steigerung im Mai d. J. $33^1/_3$ p. c. beträgt, sind wir gezwungen, den Preis des Centralblattes vom nächsten Jahre an wieder zu erhöhen und haben denselben auf 9 Thlr. festgesetzt. Dafür haben wir uns im Interesse der Herren Abonnenten entschlossen, von der Aufnahme von Inseraten im Blatte selbst in Zukunft abzusehen, sodass den eigentlichen Zwecken des Blattes kein Raum fernerhin entzogen werden soll. Wir erlauben uns dies den Herren Abonnenten hierdurch ergebenst mitzutheilen.

Die Verlagshandlung.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

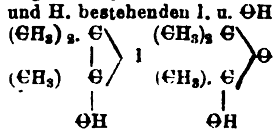
REGISTER.

Dritte Folge. Vierter Jahrgang. 1873.

I. Sach-Register.

Autoren-Register.

Berichtigungen.

Seite 24 Z. 27 v. o. st. Diphenylsäure l. Diphensäure.
„ 41 „ 20 v. o. „ Tributflüchtige l. Tributpflichtige
„ 118 „ 11 v. u. „ C. Ludwig l. E. Ludwig.
„ 193 „ 3 v. u. „ Jagno l. Jagn.
„ 212 „ 13 v. u. „ und H. bestehenden l. u. ΘH best.
„ 212 „ 13 v. u. „ 
„ 226 „ 4 v. o. „ Carnelly l. Carnelley.
„ 228 „ 25 v. u. „ Methylamin l. Metylanilin.
„ 228 „ 24 v. u. „ Aethylamin l. Aethylanilin.
„ 280 „ 28 v. o. „ Harnsäure l. Harnasche.
„ 361 „ 20 v. u. „ Isopryroschleims. l. Isopyroschleims.
„ 356 „ 15 v. o. „ Melasse l. Molasse.
„ 372 „ 20 v. u. „ P. glancum Jk. l. P. glaucum Jk.
„ 403 „ 19 v. o. „ Losanitsch l. Losanitsch.
„ 422 „ 1 v. o. „ Menschultkin l. Menschutkin.
„ 455 „ 4 v. u. „ Benzophenols l. Benzophenons.
„ 488 „ 27 v. u. „ Hürner l. Hübner.
„ 500 „ 30 v. o. „ Ribau l. Riban.
„ 537 „ 21 v. u. „ Türkischrothfärber l. Türkischrothfärberei.
„ 565 „ 27 v. o. „ Carbodiinid l. Carbodiimid.
„ 603 „ 2 v. u. „ substituirbar l. realisirbar.
„ 614 „ 20 v. u. „ Iridosmin l. Iridosmium.
„ 645 „ 23 v. u. „ Fubrik l. Fabrik.
„ 655 „ 5 v. u. „ Glasretorten l. Gasretorten.
„ 659 „ 5 v. o. „ Acetoglykolchorhydrin l. Acetoglykolchlorhydrin.
„ 473 „ 11 v. o. „ 1000 Vol. l. 10,000 Vol.
„ 677 „ 4 v. o. „ Quinguand l. Quinquaud.
„ 884 unter Thomsen ist zu ergänzen: Wärmetönung beim Auflösen verschiedener fester, flüssiger u. luftförmiger Körper in Wasser 545.

LEIPZIG.

DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.